SPECTROSCOPIE OPTICA APLICATA

(APARATE ŞI METODE)

– CAIET DE LUCRĂRI –

Sub redacţia Prof. dr. ATH. TRUŢIA

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
1995

CAIET DE LUCRĂRI DE

SPECTROSCOPIE OPTICĂ APLICATĂ

(APARATE ŞI METODE)

Sub redacţia Prof. dr. Ath. Truţia

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI

1995

Referenţi ştiinţifici: Prof. dr. Iancu Iova
Conf. dr. Alexandrina Ioan

Textele au fost elaborate de următorul colectiv:

Prof. dr. Ath. Truţia: I; II–5; III–1, 2, 3, 4; IV–4, 5;
Conf. dr. L. Nasta: II–1; IV–2, 6;
Lect. dr. F. Iova: I; II–2, 3, 4; III–1, 2, 3,4;
Asist. I. Ioniţă: II–1; IV–2, 3;
Asist. D. Bejan: IV–1, 5, 6.

ISBN – 973 – 9160 – 70 – 0

PREFAȚĂ

Acest CAIET DE LUCRĂRI este la a treia sa editie, după cele din anii 1976 și 1987. Evident, în timpul care s-a scurs, s-au schimbat multe, atît în ce privește specificul subiectelor tratate cît și nivelul la care ele au fost abordate. Totuși, am păstrat, pe cît posibil, un nivel acceptabil, avînd în vedere că materialul este utilizat, în afara studenților facultății de fizică, și de o serie, foarte diversă, de practicanți ai metodelor spectroscopice din invățămînt, cercetare și uzine.

Pregătirea de bază, presupusă, a celor care vor utiliza acest material, cuprinde, între altele, noțiuni de spectroscopie optică atomică și moleculară, la nivelul uneia dintre cărțile date în bibliografie.

In ce privește aspectele tehnice implicate, există o evoluție mare în ultimul timp, mai ales datorită apariției calculatoarelor. Ele nu modifică însă bazele propriu zise ale spectroscopiei, ci doar modul de prelevare și prelucrare a datelor. Calculatorul nu schimbă rezultatele analizei spectrale, dar le obține mai rapid, chiar mult mai rapid în unele cazuri și le face mai prezentabile.

Atîta vreme cît nu urmărim mare viteză și/sau o prelucrare și reprezentare moderne a rezultatelor masurătorilor, aparatele ne-computerizate sînt la fel de bune ca cele modernizate. Acesta este cazul în foarte multe din laboratoarele românești, din mai toate domeniile care utilizeaza metodele spectrale. Ca atare, aici, sînt prezentate lucrările așa cum au fost ele înainte de valul computerizării.

Trecerea la forma sofisticată se poate face, însă, relativ simplu, prin utilizarea unor calculatoare independente (chiar din cele foarte mici, tip Z-80, 64 KB) prin intermediul unor interfețe realizabile pe plan local (cu un circuit 8255, dacă aparatul spec-

tral are un afisaj digital, sau cu un convertor analog/digital pe 8, 10 sau 12 biti, dacă nu are). Prgramele TEMPUS şi COPERNICUS care au funcţionat şi funcţionează în facultatea noastră au avut şi rolul de a ne familiariza cu aceste transformări, pînă la realizarea lor practică, sarcina noastra fiind de a le răspîndi.

Metodele de analiză s-au şi diversificat, în sensul că unele determinări se pot face şi pe alte căi. Totuşi, analizele optico-spectrale prin emisie, absorbţie, luminescenţă sau Raman ramîn, pe departe, cele mai utilizate atît la noi cît şi pe plan mondial. In ţara noastră există o vastă reţea de astfel de aparate.

Prezentul material este destinat tuturor celor care doresc să se antreneze în domeniu, pentru a utiliza cu eficienţă aparatura existentă la noi, astfel încît să ne putem alinia, ştiinţific şi aplicativ (industrial), la standardele internaţionale.

Bucureşti, 1 iunie 1994

Prof. dr. Ath. Truţia

I. STUDIU INTRODUCTIV

MARIMILE CARACTERISTICE ALE APARATELOR SPECTRALE

Aparatele spectrale dispersive, destinate analizei prin emisie, servesc la descompunerea radiațiilor optice globale, date de sursele (izvoarele) spectrale, în radiațiile monocromatice (liniile spectrale) componente, adică la obținerea spectrului radiației emise de atomii (moleculele) dintr-un izvor spectral.

După sistemul dispersiv, aparatele spectrale pot fi [1-4]:

- aparate cu prismă;
- aparate cu rețea;
- aparate interferențiale.

1. APARATE SPECTRALE DISPERSIVE

1.1. *APARATE CU PRISMĂ*

Obținerea spectrului cu ajutorul unui aparat cu prismă se bazează pe fenomenul de dispersie a radiației optice, adică de variație a indicelui de refracție, n, al unui mediu (în cazul nostru al prismei din sticlă, cuarț, etc.) în funcție de lungimea de undă a radiației care îl străbate.

Spectrul este constituit dintr-o serie de imagini monocromatice (de exemplu R,G,V, Fig.1) ale unei fante, F, numită fantă de intrare - o deschidere îngustă, cca. 0,002 x 2 cm, paralelă cu muchea A, a prismei P - iluminată de sursa utilizată, S.

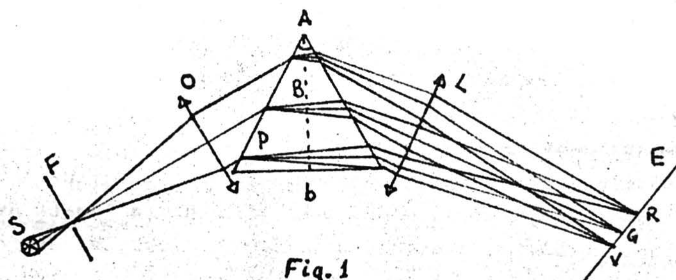


Fig. 1

Fanta de intrare se găsește în planul focal al unui sistem optic convergent, de obicei acromat, obiectivul colimator, O, astfel că după trecerea prin acest obiectiv, fascicolul emis de punctul central al fantei, situat pe axul optic al obiectivului O, se transformă în fascicol paralel de raze care străbate prisma în planul secțiunii ei principale. Montajul se face astfel încît radiația de lungime de undă mijlocie din spectrul sursei S, să fie perpendiculară pe planul bisector, B, al unghiului refringent, A, al prismei P.

La ieșirea din prismă (sau sistem de prisme), fascicolul de radiații străbate un al doilea sistem convergent, neacromat, obiectivul de focalizare, sau al camerei, L, în al cărui plan focal, E, înclinat, se formează imaginile reale, monocromatice, ale fantei, adică liniile spectrale R,G,V. Inclinarea planului focal mărește spațiul ocupat de spectru ușurînd observarea lui.

Se știe că o prismă se comportă ca un sistem optic stigmatic numai pentru un fascicol paralel de raze, străbătînd prisma în planul secțiunii ei principale și la minim de deviație, adică perpendicular pe B. Dar, datorită aberațiilor cromatice ale lentilei colimatoare (prezente într-o anumită măsură chiar atunci cînd ea este un acromat), condiția de astigmatism nu va fi riguros îndeplinită decît pentru o singură radiație (sau 2-3 radiații, în cazul acromatului) din spectru.

1.2. *APARATE CU REȚEA*

In esență, aceste aparate pot fi aproape identice cu aparatele cu prismă, dacă rețeaua e prin transmisie. Diferența apare însă cînd în loc de prismă, elementul dispersiv este o rețea plană de difracție prin reflexie (Fig.2), iar în loc de lentile de colimare și focalizare se folosesc oglinzi concave.

Sistemul are avantajul că distanța focală a oglinzii concave e independentă de lungimea de undă, deci problemele legate de corecțiile aberației cromatice ale colimatorului și lentilei de focalizare sînt eliminate. In plus, nu mai este necesar să se schimbe distanța fantă-oglindă colimatoare sau placă spectrală-oglindă, cu schimbarea lui λ, nici chiar atunci cînd lungimile de undă ale radiațiilor, cu

care se lucrează, sînt foarte diferite.

Prin urmare, principalele componente ale unui spectrograf cu rețea plană și două oglinzi concave sînt: fanta F, oglinda colimatoare C, rețeaua de difracție R, oglinda focalizatoare C' și caseta cu placa fotografică, P. (Există și aparate cu rețea plană și o singură oglindă - *autocolimație* - de ex. spectrograful PGS-2, "ZEISS", sau aparate cu rețea concavă, "autofocalizantă" fără lentile sau oglinzi).

Remarcăm că spre deosebire de spectrografele obișnuite, cu prismă unică, aci, fanta și caseta fotografică sînt de aceeași parte a aparatului. Cînd se dorește schimbarea domeniului spectral se rotește doar rețeaua; adică se schimbă unghiul de incidență α (Fig.2).

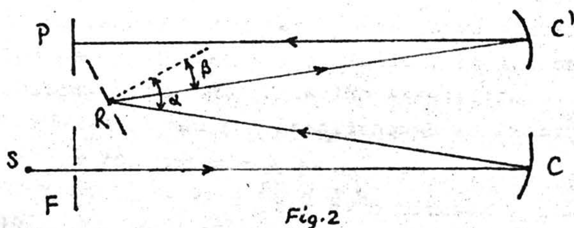


Fig.2

Razele de lungime de undă λ sînt difractate de către rețea după unghiul β, în conformitate cu ecuația rețelei plane:

$$\sin \alpha \pm \sin \beta = nk\lambda \quad (1)$$

unde: n este reciproca constantei rețelei, d, $n = 1/d$, iar k este ordinul spectrului.

1.3. *MĂRIMI CARACTERISTICE ALE ELEMENTELOR DISPERSIVE ȘI ALE APARATELOR SPECTRALE CU PRISMĂ ȘI CU REȚEA*

Dispersia unghiulară D_u, a unei prisme sau rețele plane, se definește ca raportul $D_u = di'/d\lambda$, unde di' este diferența unghiurilor de emergență din prismă sau rețea, a două radiații a căror diferență de lungime de undă este $d\lambda$.

Pentru prismă, la deviație minimă, avem relația:

$$\frac{di'}{d\lambda} = 2\frac{dn}{d\lambda}\sin\left(\frac{A}{2}\right)\frac{1}{\cos i'}, \quad (2)$$

Pentru rețeaua plană:

$$\frac{di'}{d\lambda} = \frac{kn}{\cos i'} \quad (3)$$

Se observă că la prismă $\frac{di'}{d\lambda}$ variază cu λ (pentru că $\frac{dn}{d\lambda}$ variază cu λ) pe cînd la o rețea, pentru un ordin dat de interferență, se obțin spectre cu dispersie unghiulară practic constantă (pentru $i'=0$ sau i' foarte mici), pentru că $\cos i'$ variază foarte puțin în aceste cazuri.

Puterea de rezoluție cromatică R, a prismei (rețelei) se definește ca raportul $R = \frac{\lambda}{d\lambda}$ unde $d\lambda$ este intervalul spectral dintre două linii spectrale apropiate ce mai pot fi separate, la limită, în spectru, cu acea prismă (rețea), iar λ este lungimea de undă medie a acestora. Aici se utilizează criteriul lui Rayleigh (a se vedea).

Pentru o prismă se demonstrează [4] că:

$$R \doteq b\,\frac{dn}{d\lambda} \quad (4)$$

unde b este baza prismei, adică baza secțiunii ei principale (Fig.3), iar $\frac{dn}{d\lambda}$ dispersia materialului din care e confecționată prisma.

Pentru un material dat, în vederea măririi lui R, ar trebui mărită întreaga prismă sau numai unghiul refringent A, pentru a se obține o bază mai mare.

In primul caz sîntem limitați de găsirea unui material (bloc de sticlă optică, cuarț, etc.) de dimensiuni mari și omogen, iar în al doilea caz de fenomenul de reflexie totală ce s-ar produce cu razele incidente pe fața a doua a prismei, prin interiorul ei.

Totuși, pentru a putea mări puterea de rezoluție cromatică, se poate face ca radiația supusă analizei să strabată succesiv mai multe prisme. In acest caz, baza utilă; care intră în relație, va fi egală cu suma bazelor prismelor străbătute de lumină.

Trebuie menționat, în legătură cu aceasta, că neiluminarea

întregii suprafețe a prismei este echivalentă cu reducerea bazei ei la b′, deci, cu reducerea puterii de rezoluţie corespunzătoare (Fig.3a). Iluminarea corectă a unei prisme este arătată în Fig.3b (cînd e este maxim).

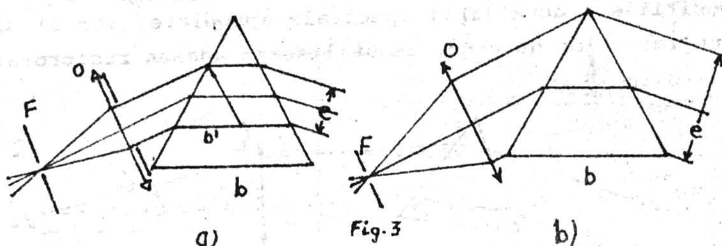


Fig.3

Valori mari ale dispersiei se obțin în apropierea marginii domeniului de transparență al materialului prismei. Din acest motiv, pentru domeniul vizibil, se folosește sticla, care absoarbe sub cca.4000 Å. Cuarțul e mai puțin bun pentru acest domeniu, din cauză că banda lui fundamentală de absorbție este situată cam pe la 1700 Å și deci, în vizibil, raportul $\frac{dn}{d\lambda}$ e mic.

In cazul rețelei plane, expresia puterii de rezoluție [1] este:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = kN \qquad (5)$$

unde N este numărul total de trăsături al rețelei (indiferent de desimea lor) care contribuie la difracție, adică numărul celor iluminate (din nou, o iluminare defectuoasă reduce puterea de rezoluție a elementului dispersiv).

Comparînd expresiile pentru puterea de rezoluție în cazul prismei și al rețelei, se observă că, în timp ce la prismă puterea de rezoluție variază cu lungimea de undă ($\frac{dn}{d\lambda}$ variază) fiind mai scăzută la lungimi de undă mari, la rețea, pentru un ordin dat de difracție, puterea de rezoluție e practic constantă în tot spectrul. Aceasta face ca rețelele să fie preferate prismelor, mai ales cînd se lucrează la lungimi de undă mari (vizibil, roșu), unde rezoluția

și dispersia prismei scad foarte mult.

Am analizat caracteristicile elementelor dispersive, prismă și rețea. Să le vedem acum pe cele ale aparatelor spectrale dispersive.

Dispersia liniară, D_l, a unui aparat spectral este definită ca raportul $D_l = \frac{dx}{d\lambda}$, în care dx reprezintă distanța, pe spectrogramă, între pozițiile a două linii spectrale apropiate, iar $d\lambda$ diferența între lungimile lor de undă. Se utilizează adesea reciproca: $\frac{d\lambda}{dx}$ dată în $\frac{nm}{mm}$, sau în $\frac{Å}{mm}$.

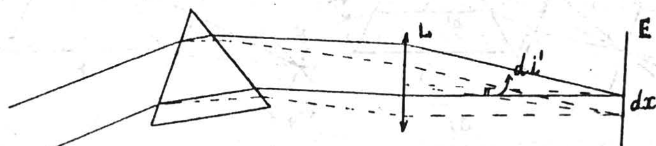


Fig. 4

După cum se poate vedea în Fig.4, unghiurile de dispersie fiind foarte mici, se poate scrie:

$$D_l = \frac{dx}{d\lambda} = f\frac{di'}{d\lambda} \qquad (6)$$

unde f este distanța focală a obiectivului de focalizare (camerei), iar di' este unghiul dintre direcțiile după care sînt deviate cele două radiații spectrale separate cu $d\lambda$.

In figura 5 este trasat mersul razelor pentru două linii spectrale, prin două lentile de focalizare alternative, $L_{1,2}$, cu distanțe focale $f_2>f_1$ (E_1 și E_2 fiind planele focale respective, în care se formeaza spectrul).

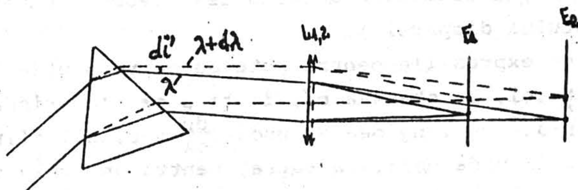


Fig. 5 .

Se observă că pentru o prismă (rețea) dată, dispersia liniară

crește direct proporțional cu distanța focală a obiectivului de focalizare. Se mai vede că dispersia liniară depinde și de înclinarea ecranului pe care se formează spectrul. (De obicei lentila L nu este -cum am mai spus- un acromat, tocmai pentru a obține un plan focal înclinat, deci o dispersie liniară mai mare).

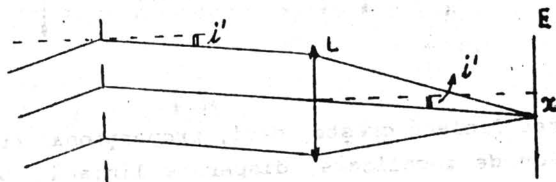


Fig. 6

In cazul rețelei plane $D_l = f\ tg\ i'$ (vezi Fig.6). Derivînd această expresie în raport cu λ se obține pentru dispersia liniară următoarea relație:

$$\frac{dD_l}{d\lambda} = f\ \frac{d(tg\ i')}{d\lambda} = \frac{f}{\cos^2 i'}\ \frac{di'}{d\lambda} = \frac{fkn}{(\cos i')^3} \qquad (7)$$

Se observă că dispersia liniară, practic constantă în lungul spectrului, este mai bună la rețele cînd lucrăm la λ mari, deoarece în acest domeniu dispersia liniară la prismă scade foarte mult.

Spectrele normale, obținute cu ajutorul rețelelor concave astfel încît raza emergentă să aibă întotdeauna $i' = 0$, au prezentat o deosebită importanță, deoarece dispersia liniară, riguros constantă, a aparatelor spectrale dispersive de acest tip, a permis determinarea foarte precisă a lungimilor de undă ale liniilor spectrale din domenii cercetate pentru prima dată.

Mărirea liniară transversală, γ, a unui sistem optic este definită ca raportul $\gamma = y'/y$ unde y' este mărimea liniară a imaginii, (liniei spectrale), iar y mărimea obiectului, adică a fantei.

Din figura 7 reiese că: cu cît distanța focală a obiectivului colimator, O' (O''), e mai mare, cu atît *mărirea* e mai mică (pentru un obiectiv dat al camerei L). Dimpotrivă, cu cît distanța focală a obiectivului de focalizare (al camerei, L) e mai mare, (la o valoare dată O',O'') cu atît *mărirea* e mai mare, așa cum se vede în Fig.8,

unde punem, pe rînd, pe L_1 , respectiv L_2.

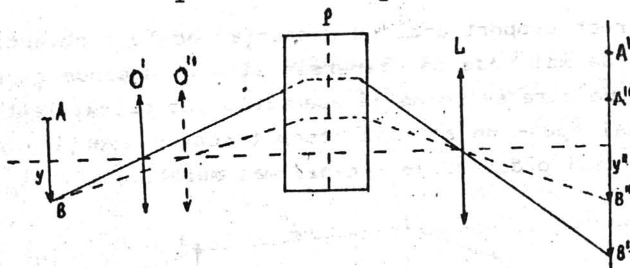


Fig. 7

Mărirea liniară creşte, deci, proporţional cu distanţa focală a obiectivelor de focalizare, dispersia liniară creşte, de asemenea, dar iluminarea imaginii scade cu pătratul lui f, deoarece acelaşi flux de radiaţie cade pe o suprafaţă mai mare. Cu alte cuvinte, luminozitatea aparatului spectral scade foarte repede cu distanţa focală a lui L.

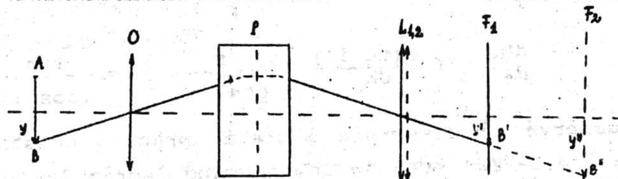


Fig. 8

2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL MĂRIMILOR CARACTERISTICE ALE UNUI APARAT SPECTRAL CU PRISMĂ

Dispozitivul experimental cu care se lucrează reprezintă ceea ce se numeşte în mod curent un spectroscop, spectrograf sau monocromator. Modul în care piesele lui componente sînt manevrate în scopul obţinerii celei mai mari clarităţi în spectru se numeşte *punere la punct a aparatului spectral*, obţinerea condiţiilor optime de lucru, operaţie care se execută înainte de a efectua masurătorile propriu-zise, cu aparatul spectral.

Montajul (Fig.9) foloseşte două bancuri B_1 si B_2 care sînt articulate la mijloc pe o piesă triunghiulară, şi care formează

între ele un unghi variabil. Celălalt capăt al lui B_1 se sprijină pe o piesă reglabilă în înălțime. Bancul B_2 se sprijină cu capătul opus triunghiului pe o șină S' care permite deplasarea acestuia astfel încît spectrul obținut să poată fi observat pe toată întinderea lui (în vizibil) ca și reglarea pe înălțime. Talpa triunghiulară mai susține o tijă cilindrică, pe care se află o masuță circulară. Pe această măsuță se vor monta platformele pe care sînt fixate prismele, P.

La începerea lucrului se va verifica orizontalitatea sistemului

Se va realiza montajul din Fig.9.

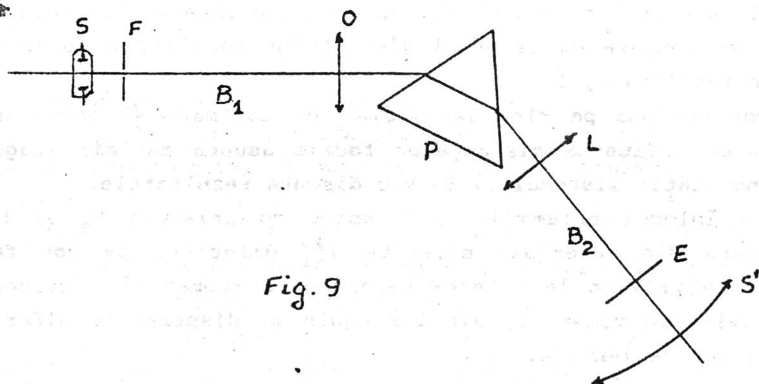


Fig. 9

Pe bancul B_1 se fixează în suporți : sursa de lumină, S (lampa de Hg), fanta F, dreptunghiulară, lentila colimatoare, O, iar pe masuța centrală, prisma P (așezată la minimul de deviație), sau sistemul de prisme.

Pe bancul B_2 se fixează : lentila obiectiv de focalizare L și, după caz, lupa Fresnel (cînd avem un spectroscop), ecranul E (spectrograf), sau fanta de ieșire (monocromator).

La inceput se va fixa prisma P_1- confecționată din sticlă cu o dispersie mai mare (mai refringentă), și ecranul E.

Se va folosi o pereche de lentile (colimator și de focalizare)

cu distanțe focale mijlocii și egale între ele și se va căuta să se obțină pe ecran spectrul bine pus la punct și bine iluminat. In acest caz, dacă lățimea fantei de intrare e aleasă corespunzător, dubletul galben bine separat al Hg, cu componentele: 5790,66 Å și 5769,60 Å, se va putea vedea cu ochiul liber pe ecran.

Se va studia influența punerii la punct a imaginii, a modului de iluminare a prismei, a dimensiunilor fantei, asupra separării dubletului și se vor discuta rezultatele.

Se înlocuiește ecranul cu lupa Fresnel și se măsoara intervalul dintre cele două linii ale dubletului galben al Hg.

Se schimbă obiectivul L, de focalizare și se măsoară din nou intervalul. Raportul mărimilor obținute pentru interval în cele două cazuri se va compara cu raportul distanțelor focale ale celor două lentile de focalizare, L.

Se vor schimba pe rînd lentilele de colimare și focalizare, observîndu-se influența distanțelor focale asupra mărimii imaginii și a luminozității sistemului. Se vor discuta rezultatele.

Se va înlocui prisma P_1 , succesiv, cu prismele P_2 și P_3 , confecționate din materiale diferite ($\frac{dn}{d\lambda}$ diferit). Se vor face observații cu privire la puterea separatoare cromatică a prismelor studiate avînd în vedere bazele lor egale și dispersiile diferite, cu același set de lentile.

Se vor înlocui prismele simple cu sistemul de trei prisme confecționate din același material cu prisma P_2 și lentila de focalizare atașată acestora. Spectrul se va observa pe ecranul situat pe un banc mic, mobil și se vor compara puterile de rezoluție cromatică în cele două cazuri (prisma simplă-sistem de trei prisme).

Se vor face aprecieri asupra separării minime posibile în diverse cazuri și se vor calcula puterile de rezoluție ale prismelor P_3 și P_1 pentru lungimea de undă dată de media celor două lungimi de undă corespunzătoare liniilor dubletului galben al Hg (5780 Å) folosind relația :

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = b\,\frac{dn}{d\lambda} \qquad (8)$$

Pentru aceasta :

a) se măsoară baza prismei;

b) cu ajutorul unui goniometru se măsoară unghiul refringent, A, al prismei și unghiurile de deviație minimă (δ_m) pentru radiațiile Hg din vizibil;

c) se trasează curba de dispersie $n = f(\lambda)$ folosind relația:

$$n = \frac{\sin \frac{A + \delta_m}{2}}{\sin \frac{A}{2}} \qquad (9)$$

d) se măsoară panta tangentei la curba $n = f(\lambda)$, $[\frac{dn}{d\lambda}]$, în punctul (lungimea de undă) în care vrem să determinăm puterea de rezoluție cromatică a prismei (λ mediu a celor două radiații care compun dubletul, 5780 Å);

e) se calculează R potrivit relatiei (8) și apoi $d\lambda$;

f) se compară rezultatele obținute cu efectul de separare observat experimental (prisma P_1 nu separă dubletul, prisma P_3 îl separă).

3. STUDIUL EXPERIMENTAL AL MĂRIMILOR CARACTERISTICE ALE UNUI APARAT SPECTRAL CU REȚEA

Se va utiliza spectrograful cu rețea PGS-2 cu o lampă de Hg ca sursă spectrală. Inaintea determinărilor experimentale se va studia cartea tehnică a Spectrografului PGS-2 [5].

a) Se va observa spectrul obținut cu rețeaua de 651 tr/mm în ordinele ±1, ±2, ±3. Ce se poate spune despre spectrele de ordin +, respectiv - ?

b) Se va măsura dispersia liniară în ordinul 1 și în ordinul 2 folosind dubletul galben al mercurului cu componentele 5790,66 Å și 5769,60 Å. Se va verifica dacă dispersia este dublă în ordinul doi.

c) Se va estima domeniul spectral liber prin observarea suprapunerii spectrelor de ordinul 2 și 3.

d) Se va calcula puterea de rezoluție teoretică în ordinul 1 și în ordinul 2. Se va estima intervalul minim $d\lambda$ între două radiații care mai pot fi separate.

e) Se intercalează oglinda plană pentru trecerea dublă. Fascicolul este trimis, în acest caz, a doua oară pe rețea. Se obține, practic, aceeași dispersie ca la un spectrograf cu distanța focală dublă. Se vor relua punctele 1, 2, 3.

f) Schimbînd rețeaua cu una de 1302 tr/mm se vor relua punctele anterioare, a) - e).

4. COMPARAȚIE ÎNTRE APARATELE SPECTRALE CU PRISMĂ ȘI REȚEA

a) *Domeniul spectral*

In timp ce la un aparat cu prismă și cu rețea prin transmisie domeniul spectral este limitat de transparenta materialului din care e confecționată prisma (rețeaua), rețelele de difracție prin reflexie pot fi folosite din ultravioletul îndepărtat pînă la infraroșul îndepărtat, singurii parametri care variază cu domeniul spectral fiind numărul de trăsături pe unitatea de lungime și reflectivitatea suprafeței rețelei.

b) *Dispersia*

Comparînd spectrele obținute cu un aparat cu prismă și rețea, uzuale (ca material, constantă a rețelei și deschidere relativă), dispersia prismei e mult redusă în domeniul lungimilor de undă mari.

Așa cum am arătat, dispersia variază mult mai lent în lungul unui spectru (funcție de λ) la rețea decît la prismă.

Pentru unghiuri mici de difracție, la rețea, dispersia poate fi socotită constantă. Se vor prefera, deci, rețelele la lungimi de undă mari (vizibil) și prismele la lungimi de undă mici. Orientativ, 3000 Å este punctul de echilibru.

c) *Puterea de rezoluție cromatică*

Dacă se ia în considerare faptul că dispersia unghiulară a unei rețele uzuale este superioară celei obținute cu o prismă, precum și faptul că în cazul rețelelor lărgimea utilă a fascicolului luminos poate fi mai mare decît în cazul prismei (se utilizează frecvent rețele cu lungimea porțiunii striate de 10 cm) și ținînd seama de faptul că puterea separatoare cromatică poate fi exprimată prin produsul între dispersia unghiulară și lățimea utilă a fascicolului

luminos, rezultă superioritatea rețelelor în ceea ce privește puterea separatoare cromatică.

d) *Luminozitatea*

Deoarece în cazul rețelelor lumina difractată se răspîndește într-un număr oarecare de spectre (egal cu dublul ordinului maxim al rețelei de interferență, plus ordinul zero, foarte intens) pe cînd în cazul prismelor ea este concentrată într-un singur spectru, luminozitatea unui aparat spectral cu prismă este, prin urmare, mult mai mare decît cea a unui aparat cu rețea. Existența mai multor spectre la rețea produce suprapunerea capetelor spectrelor de ordine diferite ale acestora (dificultate care se elimină prin utilizarea filtrelor de ordin), ceea ce reprezintă un inconvenient apreciabil.

e) *Curbarea liniilor spectrale*

Se știe că într-un spectru obținut cu un aparat spectral cu prismă, liniile spectrale apar curbate, prezentînd convexitate spre lungimi de undă mari. (Acest aspect se explică ținind seamă de deviația produsă de prismă pentru razele de lumină neconținute în secțiunea principală a prismei). In multe cazuri, forma curbă a liniei spectrale se poate compensa prin curbarea fantei, dar uneori ea constituie un inconvenient și, din acest punct de vedere, liniile spectrale, practic drepte, obținute cu o rețea, sînt de preferat.

II. ANALIZA SPECTROCHIMICĂ PRIN EMISIE

1. ANALIZA CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ ÎN FLACĂRĂ

1.1. *GENERALITAȚI*

Prima sursă spectrală utilizată în scopuri analitice (de către Bunsen, în anul 1858) a fost flacăra. La început ea consta dintr-un bec de gaz, cunoscut astăzi sub denumirea de bec Bunsen, iar mai tîrziu au fost obținute flăcările cu acetilenă, folosind drept comburant aerul și oxigenul.

Astăzi se cunosc o mulțime de combinații comburant-carburant, realizînd o gamă largă de temperaturi (2100-3500 K) [6]. Aceste surse au remarcabile calități de *reproductibilitate*, dar sînt limitate în ceea ce privește numărul elementelor pe care le excită (cca.30) și a formei sub care trebuie să se prezinte mostra (numai soluții lichide, de obicei apoase).

Intr-un amestec de două gaze (de exemplu : acetilenă și aer) în anumite proporții, încălzit într-un punct al său la temperatura de aprindere a amestecului respectiv, se produce o reacție cu degajare de căldură care ridică temperatura amestecului pînă la cîteva mii de Kelvin (în exemplul dat, aproximativ 2600 K).

Pentru ca un astfel de amestec "aprins" să poată servi drept sursă spectrală el trebuie să îndeplinească anumite condiții [7]:
- să nu aibă spectru propriu sau acesta să fie cît mai redus;
- să funcționeze liniștit, într-un volum limitat, în aer liber;
- să se preteze la o introducere cît mai uniformă a mostrei;
- să nu aibă caracter nociv.

Prima condiție se realizează automat în flăcări, cu atît mai bine cu cît sînt mai reci, dar numai dacă gazele sînt pure. Totuși, se mai observă, în partea roșie a spectrului vizibil, un fond continuu, slab, care se datorește particulelor solide din gaze și recombinărilor, iar în partea ultravioletă, mai ales benzilor OH-ului.

Spectrul de recombinare și benzile OH-ului nu pot fi practic înlăturate. Particulele solide se elimină, în mare măsură, prin filtrarea gazelor.

Funcționarea liniștită, uniformă, precum și limitarea volumului flăcării se realizează prin alegerea judicioasă a condițiilor de stabilizare a debitului de gaze și a formelor potrivite de arzătoare. Stabilirea debitului de comburant și carburant se face cu ajutorul a cîte două reductoare de presiune, de tip special, legate în serie, capabile să mențină presiunea gazului la o valoare dată cu o eroare de aproximativ ± 0,005 atm. pentru comburant și ± 0,05 mm coloana de apă pentru carburant, în timpul efectuării analizei.

Presiunea comburantului se măsoară de cele mai multe ori cu un manometru cu membrană metalică sau cu o coloană cu mercur, valorile obișnuite de lucru fiind cuprinse între 0,4 și 4 atm., iar măsurarea presiunii carburantului se face de obicei cu o coloană de apă, valorile uzuale ale denivelării fiind cuprinse între 15 și 70 mm. Valorile date pot varia cîteodată și în afara acestor limite depinzînd de diametrele duzelor arzătoarelor folosite.

Forma arzătoarelor folosite depinde, cum am spus, de condițiile de ardere și putem aminti unii din factorii importanți de care trebuie să se țina seamă cînd se proiectează un arzător:

- viteza cu care se propagă reacția și care trebuie echilibrată de viteza de curgere a gazelor, care poate fi, la rîndul său, controlată fie prin varierea debitului de amestec, fie prin varierea diametrului duzelor arzătorului, ori ambele;
- volumul pe care trebuie să-l aibă flacăra.

Rămîne de ales numai diametrul duzei arzătorului deoarece viteza de curgere a gazelor este limitată de volumul pe care trebuie săl aibă flacăra.

1.2. *APARATURA. INTRODUCEREA MOSTREI. PERFORMANȚE*

Mostrele analizate în flacără sînt aproape exclusiv soluții apoase. Aceasta contribuie la succesul deosebit al flăcării în domeniul analizelor cantitative : soluțiile apoase permit realizarea unor etaloane bine controlate cantitativ și o introducere foarte

uniformă a acestora în sursa spectrală, ceea ce se realizează numai parțial și cu mari dificultăți, sau nu se realizează de loc, cu mostre solide (arc, scînteie).

Introducerea mostrei în flacără cuprinde mai multe etape: pulverizarea, uscarea (cristalizarea), topirea şi evaporarea.

Oxigenul comprimat intră în pulverizator prin duza de comburant a pulverizatorului I și produce pulverizarea soluţiei, obţinîndu-se împrăştierea ei sub formă de ceaţă fină (Fig.1). Picăturile au diametre distribuite în jurul valorii de aproximativ 20 μm. Dispozitivul de pulverizare mai conține, uneori, și o bilă de sticlă așezată la 0,5-1 cm de duzele pulverizatorului, în curentul de picături, cu rolul de a le sparge pe cele mai mari.

Amestecul oxigen-ceaţă trece în vasul sferic II, unde, datorită micșorării vitezei de curgere, din cauza măririi secţiunii, o parte din lichidul pulverizat mai grosolan se depune pe peretele vasului și curge prin conducta de la partea inferioară a vasului.

Amestecul oxigen-picături fine trece apoi, împreună cu gazul combustibil, în vasul de amestec III și de aici în duza arzătorului IV, unde este aprins.

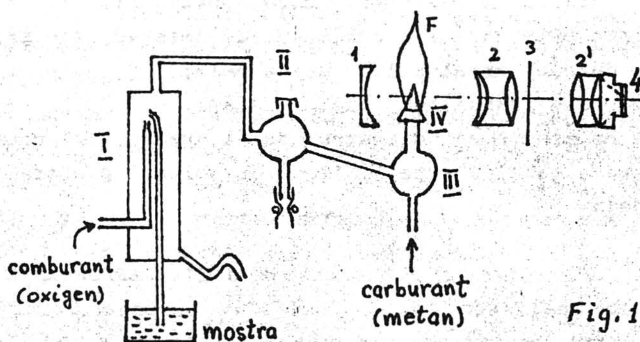


Fig.1

Inainte de a pătrunde în sursă, picăturile pierd apa (care se evaporă datorită temperaturii ridicate a arzătorului), așa încît în

sursă pătrund vapori de apă și mici cristale reprezentînd proba. Odată ajunse în sursă, cristalele se topesc și apoi se evaporă.

O serie de elemente (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, In, Tl, Mn, Cu, Ag) se manifestă spectral, prin emisie, în flacără, pînă la o concentrație a soluției de 10^{-5} mol/l; grupa următoare de sensibilitate (Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Rh) se oprește la 10^{-4} mol/l; grupa a treia (Ba, Mg, Pd, Pb, Ra), la 10^{-3} mol/l; a patra (Cd, Hg, Pt, Au) mai apare la 10^{-2} mol/l; în sfîrșit, o ultimă grupă, din care face parte Zn, se excită, adică poate fi detectată în flacără, numai la concetrații foarte mari: 1 mol/l.

Potențialele de excitare ale atomilor cresc, în general foarte încet de la o grupă la alta, dar există destule excepții. Pe de altă parte se cunosc elemente (Al, Ti, V, Sr, Mo, W, Re, Ce, Bi, U, Hf, Ir, B, La) care au potențiale scăzute și ale căror spectre de emisie lipsesc din flacără, chiar atunci cînd se utilizează soluții saturate. Deci, potențialul de excitare al elementelor enumerate, nu poate explica, singur, variația sensibilității de decelare a diverselor grupe.

Principalele cauze pentru neapariția spectrelor sînt:

- valoarea temperaturii de evaporare a probei, sau a oxidului corespunzător (care se poate forma în sursă înainte sau după topirea particulelor de probă);
- dacă evaporarea a fost totuși realizată, valoarea energiei de disociere a moleculelor probei, sau oxidului corespunzător, rezultat din evaporare;
- dacă și disocierea a fost realizată, s-ar putea ca linia spectrală considerată să fie emisă cu mică probabilitate, ceea ce cere alegerea altei linii (dacă există), dacă nu, trebuie să eliminăm elementul respectiv din rîndul celor care se excită ușor în flacără.

Ultimul factor este mai puțin esențial și este valabil numai în puține cazuri, primii doi sînt însă hotărîtori. Pentru eliminarea tuturor acestor factori este nevoie de energii mai mari în sursă, adică de temperaturi mai înalte (folosirea altui izvor).

Pentru a obține cea mai bună precizie a măsurătorilor este necesar să se mențină constantă în timp, presiunea gazelor comburant

şi carburant. Presiunea oxigenului se ia cît mai mare posibil deoarece randamentul pulverizării creşte cu presiunea. Odată fixată presiunea oxigenului, se modifică presiunea gazului metan pînă la o valoare maximă numită "punct de întoarcere", după care se obţine o scădere şi apoi o nouă creştere a semnalului, dar de data aceasta pe seama radiaţiei continue a carbonului rezultat din arderea incompletă. Ne întoarcem cu presiunea carburantului la valoarea cu care s-a obţinut primul maxim şi rămînem aici. Astfel se asigură un randament maxim de excitare şi o bună constanţă în timp a intensităţii spectrelor.

1.3. *ANALIZA CALITATIVĂ ÎN FLACĂRĂ*

O caracteristică importantă a spectrelor de flacără, în afară de faptul că sînt constante în timp, este aceea că ele sînt *sărace*, conţinînd doar cîteva linii, sau benzi, pentru fiecare element.

Aceasta permite, pe de o parte, să putem recunoaşte uşor un spectru, iar pe de altă parte, utilizarea unei aparaturi puţin dispersive, adică *ieftine*, sau chiar eliminarea totală a acesteia, prin utilizarea filtrelor potrivite pentru fiecare element. Filtrele monocromatice sînt astfel alese încît fiecare să transmită într-o regiune a spectrului în care numai unul din toate elementele (care se excită obişnuit în sursă) emite o linie sau o bandă, în tot restul spectrului fiind opace (pe fiecare din ele este scris elementul corespunzător).

Analiza calitativă se face în aceste cazuri extrem de simplu: se introduce proba în sursă şi se constată vizual, sau cu o celulă fotoelectrică, dacă prin filtru trece o radiaţie. In caz afirmativ, ştim că proba conţine elementul înscris pe filtru, şi invers.

Dacă pentru analiză folosim un aparat dispersiv (spectroscop, spectrograf, monocromator), care dispune totdeauna de o scală gradată, în unităţi arbitrare, sau în λ (Å, nm), putem urma două căi:

a) *Analiza calitativă prin comparaţie*

Se vizează întîi spectrul flăcării libere de probă şi se introduce apă distilată. Se constată apariţia unei linii galbene (de fapt un dublet), aparţinînd sodiului, care este totdeauna prezent în apă

și chiar în firele de praf din atmosferă. Suprapunem firul reticular al spectroscopului peste linia Na și notăm diviziunea citită. Introducem apoi, pe rînd, soluții de LiCl, KCl, $CaCl_2$, etc. cercetînd, de fiecare dată, spectrul emis de ele (linii, benzi) notînd poziția la care ele apar pe scala gradată precum și culoarea, împreună cu unele aprecieri asupra intensităților corespunzătoare. După ce am notat pe rînd pozițiile liniilor pentru toate soluțiile simple, introducem în flacără proba necunoscută (de analizat) și notăm pozițiile, pe aceeași scală, ale tuturor componentelor acesteia. Coincidența unor valori ale scalei pentru probă și elementele cunoscute, citite anterior, reprezintă identificarea acestora din urmă în mostra de analizat.

b) *Analiza calitativă cu ajutorul tabelelor*

In primul rînd se face etalonarea aparatului în lungimi de undă (dacă aparatul nu are scala în λ). Se studiază apoi spectrul probei, notîndu-se diviziunile la care apar liniile și din curba de dispersie (etalonare) se află lungimile de undă corespunzătoare.

Cu ajutorul tabelelor de linii spectrale [8] se găsesc elementele cărora aparțin aceste linii și prin urmare elementele din probă. Această operație se face cu anumite precauții. In tabele sînt date și unele caracteristici ca: intensitatea relativă, potențialul de excitare și persistența liniilor. Primele două caracteristici ajută la identificarea liniilor, iar cea de a treia atestă apartenența lor. Liniile persistente se mai numesc *linii ultime*, deoarece ele, rezultînd din tranziții de pe nivelele imediat superioare nivelului fundamental, sînt mai intense și dispar ultimele cînd concentrația elementului tinde către zero. In ordinea inversă a disparitiei lor din spectru, ele se notează cu U_1, U_2 U_3 ..., pentru liniile atomilor neutri, V_1, V_2, V_3 ..., pentru ioni .

Pentru a fi siguri că un element există într-o probă, trebuie să ne asigurăm că în spectru există liniile ultime, din domeniul spectral analizat, ale acestui element.

Pentru o identificare mai rapidă, cînd utilizăm tabelele, trebuie să ținem seamă de următoarele:

1. se lucrează cu coloana de intensități de linii în arc, spectrele corespunzătoare fiind mai apropiate de cele de flacără;

2. liniile cu potențiale de excitare mai mari decît 4eV nu se observă, decit foarte rar, în flacără;
3. liniile de intensități relative, sub 200 în arc, nu apar în flacără decît la concentrații foarte mari;
4. spectrele aparținînd exclusiv metalelor alcaline nu conțin benzi.

1.4. *ANALIZA CANTITATIVĂ*

Determinările cantitative în flacără, se bazează pe legătura care există între concentrația probei și intensitatea radiației spectrale emise de către atomii acesteia. Metoda cea mai des folosită este metoda fotoelectrică.

Aparatul conține, pe lîngă dispozitivul de pulverizare, un sistem optic de concentrare și filtrare a radiațiilor, precum și un sistem pentru măsurarea intensității radiației emise, constînd dintr-un fotoelement cu seleniu și un galvanometru, Fig.1. Lumina flăcării, F, cade pe un filtru, 3, care lasă să treacă numai linia spectrală caracteristică elementului care se dozează, după care radiația cade pe stratul sensibil, 4, al fotoelementului. Acesta va da un semnal electric proporțional cu intensitatea radiației care, la rîndul ei, este proporțională cu concentrația elementului de dozat.

Oglinda concavă 1 și sistemul condesor 2 și 2', au rolul de a mări fluxul radiant ce cade pe fotoelement, dînd o imagine dreaptă și una inversă a flăcării pe fotoelement.

Mersul unei analize cantitative:

a) se fac întii o serie de probe etalon, soluții apoase, avînd concentrații, c_i cunoscute și conținînd elementul care urmează să fie determinat;

b) se introduc, pe rînd, în flacără, în ordinea crescătoare a concentrațiilor, cu ajutorul pulverizatorului, soluțiile etalon, notîndu-se deviațiile corespuzătoare, D, la galvanometru;

c) cu aceste date se trasează curba de dozare D = f(c) (uneori e mai comodă o reprezentare D = f[log(c)];

d) se introduce proba de analizat în flacără, în aceleași condiții și cu același filtru și se citește deviația corespunzătoare;

e) valoarea acestei deviații permite, prin intermediul curbei de

dozare, trasată anterior cu etaloanele, determinarea concentraţiei elementului chimic respectiv.

Analiza în flacără are avantajul că, fiind vorba de soluţii, contaminarea de la o probă la alta e minimă, singura precauţie care trebuie luată este de a elimina prezenţa simultană a două elemente care interacţionează chimic şi care ar falsifica rezultatele. Pe de altă parte în cazul flăcării, mostrele fiind soluţii, se elimină istoria probelor, foarte jenantă în alte surse, care utilizează probe solide (arc).

Pentru a pregăti celula fotoelectrică în vederea măsurătorilor este necesar ca aceasta să fie supusă unui flux uzual, un interval de timp (20-30 min.), timp în care se pulverizează o soluţie de concentraţie medie.

2. ANALIZA CALITATIVĂ IN ARC

2.1. *GENERALITĂŢI*

Scopul unei analize spectrale calitative este identificarea elementelor chimice care compun o probă, prin intermediul liniilor spectrale specifice.

In timp ce posibilităţile flăcării, ca sursă spectrală, sînt limitate la cîteva elemente uşor excitabile, temperatura arcului normal (5500-8500 K) asigură o evaporare intensă a probei, care constituie electrozii descărcării, o disociere şi o excitare, apreciabile, pentru aproape toate elementele.

In arc se realizează concentraţii foarte mari de atomi ai probei, care asigură intensităţi apreciabile ale liniilor spectrale corespunzătoare, motiv pentru care *arcul electric*, în special cel în curent continuu, este cea mai bună sursă spectrală pentru detectarea urmelor, a impurităţilor, din probe. La temperatura arcului nu se produc prea multe ionizări ale atomilor probei (excepţie făcînd alcalinele şi alte cîteva elemente care se excită uşor în flacără). Din acest motiv, spectrele atomice se mai numesc spectre "de arc". Liniile spectrale "de arc" sînt fine (datorită valorilor moderate ale cîmpurilor electrice şi presiunilor), iar fondul spectral este relativ scăzut. Un inconvenient al arcului constă în distilarea

probei: din electrozi se evaporă mai întîi elementele cu punct de evaporare scăzut, timp în care temperatura electrozilor rămîne aproape constantă, împiedicînd evaporarea elementelor mai puţin volatile. Numai după evaporarea completă a acestor elemente, din partea în contact cu arcul a electrozilor, şi încă o mică regiune din interiorul lor, începe evaporarea celor cu punct de evaporare mai ridicat, s.a.m.d. Deci, se poate ca unele elemente, care există în probă, să nu apară în spectrogramă, fie din cauză că n-au ajuns să se evapore în timpul expunerii, fie pentru că s-au evaporat înainte de începerea înregistrării. Momentul pozei e important!

In cazul în care avem de efectuat o analiză a "urmelor" unor elemente, vom urmări îndeplinirea condiţiilor unei maxime sensibilităţi de analiză.

Limita de sensibilitate a detecţiei în *analiza spectrală fotografică* este determinată în principal de următorii trei factori:

1. Concentraţia "urmei" este atît de mică încît linia spectrală nu se detaşează din variaţiile radiaţiei de fond.

2. Iradierea plăcii spectrale este atît de slabă încît nu este atins pragul sensibilităţii emulsiei fotografice, linia neînregistrîndu-se.

3. Linia de analiză este perturbată de alte linii, apropiate în spectru.

Punctul 1 este o limită de principiu, care nu poate fi trecută printr-o expunere prelungită. Sensibilitatea de detecţie poate fi crescută numai prin ameliorarea raportului intensităţii liniei faţă de fondul continuu. Acest rezultat poate fi obţinut utilizind excitarea sub gaz de protecţie, aditivi de elemente tampon, etc. [9].

Fondul perturbator poate fi diminuat, deasemenea, prin aplicarea rezoluţiei temporale a descărcării [10].

Pentru a obţine sensibilitate maximă trebuie să alegem o lărgime potrivită a fantei aparatului spectral. La lărgimi mici de fantă, limita de detecţie de la punctul 1 este independentă de lărgimea fantei, deoarece luminozitatea liniilor şi fondul cresc în aceeaşi proporţie cu lărgimea fantei. La lărgimi mai mari ale fantei, doar fondul continuă să crească în intensitate, în timp ce intensitatea lini-

ilor rămîne practic constantă, sensibilitatea de detecție diminuînd.

Valoarea optimă a lărgimii fantei se poate determina numai prin experiență, în cazuri concrete (vezi paragr. 3 al acestei lucrări).

Punctul 2 nu constituie o limită de principiu pentru că se poate mări sensibilitatea mărind timpul de expunere, în cazul spectrelor de intensitate slabă.

Timpul de înregistrare poate fi redus dacă se respectă următoarele condiții:

- Se utilizează arcul continuu;
- Se lucrează corect cu spectrograful: în privința iluminării elementului dispersiv și utilizării ordinului de cea mai mare luminozitate (în cazul rețelei);
- Se iluminează "direct" fanta spectrografului;
- Se utilizează lărgimea optimă a fantei;
- Se folosesc plăci fotografice sensibile în domeniul ales;
- Se fac expuneri suplimentare, dacă pragul de detecție nu a fost atins.

Unele dintre aceste condiții pot avea efect negativ asupra *reproductibilității* rezultatelor analizei, dar în determinarea "urmelor" se acceptă acest inconvenient deoarece metoda permite, în final, obținerea unei mari sensibilități de detecție.

Limita 3 poate fi suprimată prin mărirea dispersiei și a puterii de rezoluție a spectrografului.

2.2. *OBȚINEREA SPECTROGRAMEI PENTRU ANALIZA CALITATIVĂ*

Instalația PGS-2, folosită în laborator pentru obținerea spectrogramelor în vederea analizelor calitative, este formată din trei piese principale:
- spectrograful cu rețea;
- suportul pentru electrozi, cu sistemul de iluminare a fantei spectrografului;
- generatorul de impulsuri de joasă tensiune.

Spectrograful cu rețea plană, descris pe larg în acest paragraf, are atașat un sistem electromecanic de deplasare a plăcii fotografice, de acționare a obturatorului și de expunere a scalei. Din exterior putem acționa asupra fantei, variindu-i lărgimea

sau rotind-o în jurul axei optice a sistemului, precum și a unghiului de incidență a fascicolului luminos pe rețea.

Suportul pentru electrozi este conectat, cu ajutorul a două cabluri de înaltă tensiune, la generatorul de impulsuri. Tensiunea pe electrozi se întrerupe la deschiderea ușilor incintei în care se găsesc electrozii (pentru protecția operatorului).

Generatorul de impulsuri produce, preponderent, descărcări de tip "arc electric", care pot fi modificate, într-o anumită măsură, în cea de descărcare în "scînteie". El permite obținerea următoarelor forme de descărcare:

- arc continuu în curent alternativ;
- arc intermitent în curent alternativ;
- arc continuu în curent continuu;
- arc intermitent în curent continuu;
- descărcare de condensatori (spre scînteie);
- arc continuu în curent continuu, filtrat.

Arcul intermitent se aplică adeseori pentru a proteja materialul electrozilor ușor fuzibili. In timpul întreruperilor, materialul se poate răci.

2.2.1. Descrierea și modul de utilizare a spectrografului cu rețea, PGS-2

Spectrograful PGS-2, cu rețea plană, poate fi folosit la analizele spectrale de emisie, în domeniul spectral 200 - 1000 nm (ultraviolet, vizibil și infraroșu foarte apropiat). Atomii materialului de studiat sînt excitați într-o descărcare în arc (sau scînteie) radiația fiind dirijată spre spectrograf printr-un sistem de iluminare. Schema optică a spectrografului este prezentată în Fig.1.

Razele de lumină din sursa (1) trec prin condensorii (2) și (3) căzînd pe fanta de intrare (4), fiind reflectate de o oglindă (5) pe partea inferioară (10) a unei oglinzi concave (11) cu f = 2 m, în focarul căreia se găsește fanta (4). Razele paralele, reflectate, cad pe rețeaua plană de difracție (13). După difracție, prin reflecție, razele cad din nou pe oglinda concavă, în partea superioară (12) care le focalizează pe placa fotografică (14) așezată deasupra

și în spatele rețelei, unde se formează spectrul. Rețeaua este așezată astfel încît unghiul de incidență, i, este egal (sau aproape egal) cu unghiul de difracție, i', - montaj Ebert.

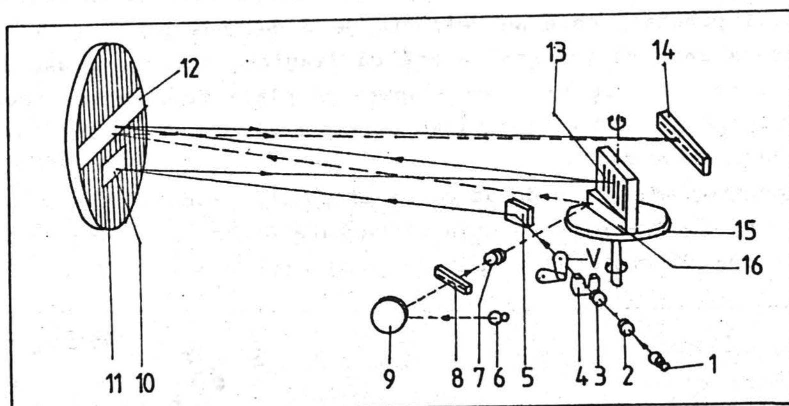


FIG.1.

Relația rețelei este în acest caz: 2 sin i = nk, unde n este reciproca constantei rețelei, d, n = 1/d, iar k este ordinul spectrului.

Rețeaua poate fi rotită (i variază) astfel încît pe placa fotografică se pot focaliza diferite domenii spectrale, în spectre de diverse ordine. Acest montaj are următoarele proprietăți:

- Dispersia și puterea de rezoluție cromatică ale spectrografului pot fi adaptate problemelor impuse prin utilizarea diferitelor ordine spectrale (k) și prin schimbarea rețelelor (cu n diferit).

- Fanta este reprodusă stigmatic în planul plăcii fotografice, cu mărirea liniară 1.

- Sistemul de oglinzi este acromat, deci punerea la punct în funcție de λ nu este necesară. Ea se realizează pentru tot domeniul spectral prin reglarea distanței fantă- rețea.

- Cîmpul imaginii este practic plan, deci nu e necesară curbarea plăcii spectrale.

- Liniile spectrale, practic, nu sînt curbate, dar pot fi înclinate, ca urmare a rotirii rețelei în planul ei. Inclinarea lini-

ilor poate fi compensată printr-o înclinare a fantei în sens opus. In spectrograf se mai găsește un mic proiector (7) cu ajutorul căruia e posibil să se proiecteze pe spectru o scală (8) divizată în lungimi de undă (nanometri), iluminată cu o lampă (6). Mersul razelor (pe Fig.1 punctat) care se reflectă pe o oglindă plană (16) legată de rețeaua care se rotește, arată că imaginea scalei se deplasează odată cu rotirea rețelei. Scala apare pe placa fotografică numai în cazul rețelei de 650 trăsături/mm corespunzătoare ordinului k = + 1, între 200 și 800 nm.

Spectrograful este dotat cu un dispozitiv suplimentar cu ajutorul căruia o parte din radiația difractată poate fi returnată pe rețea. Lumina difractată în direcția oglinzii plane S (Fig.2), este

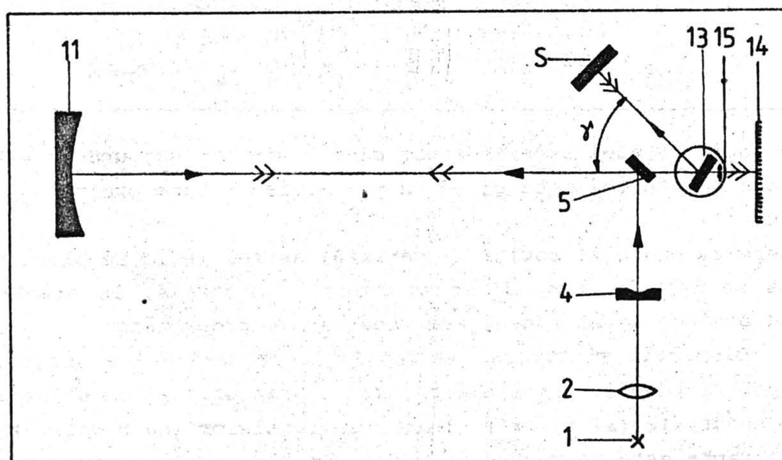


FIG.2.

reflectată spre rețea și nu revine în traectoria principală a razelor decît după o nouă dispersie. Astfel se produce spectrul de "dublă trecere", cu o dispersie de aproximativ două ori mai mare și cu o putere de rezoluție aproape dublă. Oglinda plană e înclinată așa încît spectrul de "dublă trecere" se situează sub spectrul de "trecere simplă", care apare în același timp. Alături de spectrul de "dublă trecere" mai apar spectre de "treceri multiple", acestea avînd

însă o intensitate foarte redusă.

Reţeaua standard cu care se lucrează în analizele curente, în laborator, este o reţea plana cu 651 trăsături/mm, cu unghiul de înclinare, de fapt strălucire, "blaze", $\alpha = 5,6^0$. Pentru o astfel de reţea, distribuţia de intensitate în figura de difracţie este reprezentată în Fig.3.

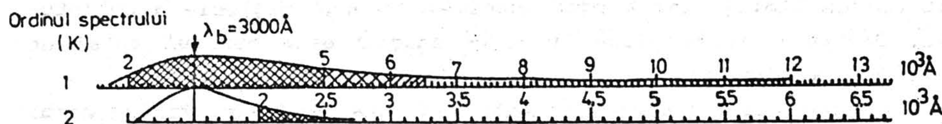


FIG.3.

In ordinul k = 1 , lungimea de undă λ_b (de "blaze") - pentru care se obţine maximul intensităţii în figura de difracţie - este λ_b=3000 Å, iar domeniul spectral corespunzător maximului principal de difracţie, pentru o singură fantă (maximul modulator al intensităţii) [11] este cuprins între 200 şi 600 nm, acesta fiind domeniul în care se poate lucra cu spectrograful în ordinul 1, în condiţii de luminozitate bună.

Dispersia lineară reciprocă este, în ordinul 1, de 7,4 Å/mm, suficientă pentru analizele curente.

Unghiul de rotire a reţelei (de incidenţă), poate fi variat între -70^0 si $+56^0$.

Pentru ca radiaţia cu λ = 300 nm să apară în centrul plăcii fotografice, unghiul de incidenţă, i, trebuie să fie de $5,6^0$. Determinarea acestei valori a unghiului i constituie, pentru studenţi, o bună aplicaţie a teoriei reţelei plane cu unghi de "blaze".

Domeniile spectrale "blaze" se situează la ordine "pozitive", (indicaţii albe pe scala dreaptă şi pe tamburul de rotire al reţelei).

Scala de λ va apărea în domeniul $2,3^0$ - $16,3^0$ al unghiurilor.

In cartea tehnică a aparatului [5] este prezentată schema aşezării, în scala lungimilor de undă, a spectrelor de diverse ordine (de la k=1 la k=13), corespunzătoare diverselor unghiuri de incidenţă. Se poate analiza astfel modul de suprapunere a spectrelor de di-

fracție de diferite ordine. Pentru separarea domeniilor spectrale, care se suprapun, este necesară folosirea *filtrelor de ordin* [5].

2.2.2. Puterea de rezoluție și dispersia liniară a spectrografului

a) *Puterea de rezoluție,* R, a spectrografului este dată de raportul $R = \frac{\lambda}{d\lambda}$, unde dλ este intervalul de lungimi de undă cel mai mic între două linii spectrale pe care spectrograful le mai poate separa, la limită, iar λ este lungimea de undă mijlocie a dubletului. Pentru o rețea plană, R = kN unde N este numărul total de trăsături al rețelei.

Rețeaua utilizată are o lungime striată de 70 mm. Ținind seama de scăderea puterii de rezoluție datorată lărgimii finite a fantei spectrografului se obține, în domeniul UV, în primul ordin, în mijlocul plăcii fotografice, un interval de dλ = 0,10 Å, iar în vizibil, în aceleași condiții, dλ = 0,15 Å.

b) *Dispersia liniară reciprocă* este definită ca:

$$D_k = \frac{d\lambda}{dx} = \frac{\cos i'}{fkn} \qquad (1)$$

unde x este coordonata de-a lungul spectrului.

La mijlocul plăcii (i = i'):

$$D_k(0) = \frac{\cos i}{fkn} \qquad (2)$$

Intr-un punct oarecare x, unde x este distanța de la mijlocul plăcii la punctul curent, dispersia este ușor diferită. Ea este dată de relația :

$$D_k(x) = D_k(0) \pm 0,000116 \cdot \lambda/10^3 \cdot x \quad (\text{Å/mm}) \qquad (3)$$

In relatia (3) λ este lungimea de undă la mijlocul plăcii.

Pentru a obține o rezoluție cît mai bună, fanta de intrare a spectrografului trebuie să fie de lărgime mică. Aceasta nu înseamnă oricît de mică, deoarece, sub anumite limite, intesitatea spectrului diminuează puternic fără ca puterea de rezoluție să se mărească

semnificativ - limita datorată difracției pe fantă.

In tabela 1 se observă în ce măsură lărgimea liniilor, sau puterea de rezoluție și luminozitatea liniilor, depind de lărgimea fantei, dată în multipli ai unei fante de referință de lărgime d_0 (minimă):

$$d_0 = m\lambda = f/w \cdot \cos i \cdot \lambda \qquad (4)$$

unde m este deschiderea colimatorului, $w \cdot \cos i$ - lărgimea activă a rețelei. La PGS-2 (f = 2075 mm, w = 70 mm) obținem :

$$d_0 = 30/\cos i \cdot \lambda \cdot 10^{-4} \ \mu m \qquad (5)$$

Tabela 1

Puterea de rezoluție și luminozitatea în funcție de lărgimea fantei

Lărgimea fantei	Lărgimea liniei	Puterea de rezoluție (normată la 1)	Luminozitatea
0,0 d_0	1,00 d_0	0,00	0,00
0,5 d_0	1,05 d_0	0,95	0,11
1,0 d_0	1,21 d_0	0,83	0,42
1,5 d_0	1,58 d_0	0,63	0,70
2,0 d_0	2,07 d_0	0,47	0,86
3,0 d_0	3,01 d_0	0,33	0,94

Tabela 2 *

Ordin / λ (Å)	3000	4000	5500
k = 1	9	12	16,5
k = 2	9	13	19,4
k = 3	10	16	37,0

* In tabela 2 sînt date valorile $d_0 = m\lambda$ (în μm) pentru diferitele lungimi de undă și diferite ordine, în cazul rețelei cu 651 tr/mm.

Urmărind, ca scop, rezoluția maximă, sau o intensitate mare, în practică se aleg lărgimi de fante cuprinse între $d = 1d_0$ și $d = 2,2d_0$ pentru analize calitative și $d = 50\ \mu m$ și $d = 80\ \mu m$ pentru analize cantitative cînd pentru interceptare este necesar ca liniile spectrale să fie uniform înnegrite.

2.2.3. Sistemul de iluminare

Pentru analizele spectrale, mersul razelor, de la izvorul spectral pînă la fanta de intrare, este de mare imporanță.

Orice spectrograf are condesori pentru aşa numita iluminare intermediară și pentru iluminare directă.

Sistemul de iluminare intermediară, cu trei condensori (fig.4), are avantajul că o imagine a sursei de lumină se poate observa pe o diafragmă intermediară, în afara spectrografului. Această imagine servește la centrarea sursei de lumină și la evitarea intrării în

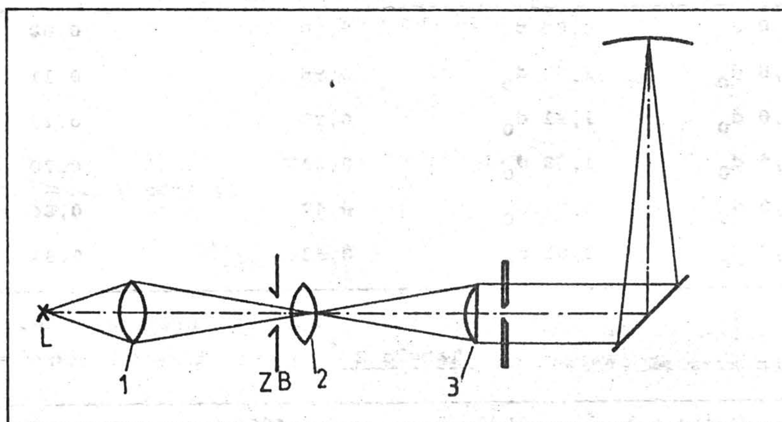


FIG.4.

aparatul spectral a radiației dintr-o anumită parte a sursei (electrozi incandescenţi, de exemplu), care ar produce un fond (zgomot) dăunător.

Acest sistem de iluminare este necesar în analizele cantitative deoarece astfel fanta este iluminată omogen și sursa de lumină este

reprodusă pe diafragma de deschidere a aparatului, întregul proces de descărcare putînd fi înregistrat. Figura 4 prezintă sistemul de iluminare intermediară. Sistemul acromat, 1, formează imaginea mărită de aproximativ trei ori a sursei de lumină în spatele diafragmei intermediare ZB, a sistemului acromat, 2.

Codensatorul 3, care se găsește în sistemul adaptat fantei, mărește imaginea intermediară de 6 ori, astfel că mărirea totală este 18. Acromatul 2, formează imaginea aperturii sistemului 1 pe fantă.

Metoda iluminării directe, adică a formării imaginii sursei direct pe fanta spectrografului, cu un singur condensor, nu este recomandată pentru analize cantitative deoarece ea nu permite controlarea în totalitate a procesului de descărcare și astfel reproductibilitatea rezultatelor nu este bună, iar linia nu este iluminată uniform pe înălțimea sa.

In analizele calitative, pentru punerea în evidență a unor concentrații extrem de mici de substanță (urme), este însă puțin important să se obțină o mare precizie a reproductibilității, dar este foarte important să obținem, după cum am văzut, o mare sensibilitate a detecției. Aceasta se realizează mărind gradul de iluminare pe fantă, prin iluminare directă.

In laborator, studenții vor primi indicații privind alegerea valorilor optime ale parametrilor înregistrărilor fotografice.

2.3. *INTERPRETAREA UNEI SPECTROGRAME*

Toate liniile spectrale care apar în sursele uzuale, ale tuturor speciilor de atomi sînt cunoscute și tabelate [8].

Pentru a efectua o analiză calitativă este suficient să determinăm lungimile de undă ale liniilor emise de o proba complexă și să căutăm în tabele apartenența lor la speciile de atomi respective. Deci o analiză calitativă implică măsurarea lungimilor de undă ale liniilor spectrale.

In vederea efectuării unor astfel de măsurători, folosim un etalon de linii spectrale care este, de exemplu, fierul pentru oțeluri, [12], cu lungimi de undă cunoscute.

Dacă dorim să determinăm toate elementele care apar în probă

(în afară de elementul etalon) vom efectua *o analiză calitativă completă.*

Dacă ne interesează conținutul probei pentru un anumit element, vom efectua o analiză calitativă parțială (sau de orientare).

Analiza calitativă completă

Spectrograma va trebui să cuprindă separat spectrele elementului etalon pur (în general, cel preponderent în probă - Fe - pentru oțeluri, de exemplu) și al probei de analizat. Aceste spectre vor fi înregistrate unul sub altul (adiacente) pe placa spectrală, folosind în fața fantei o diafragmă corespunzătoare, aleasă din setul cu care este dotat spectrograful (diafragma Hartmann în acest caz) [4].

Observînd spectrograma printr-un microscop comparator sau spectroproiector [4] vom constata, în spectrul probei, prezența unor linii spectrale "necunoscute", alături de cele ale elementului etalon.

Cunoscînd dispersia aparatului spectral înregistrator și folosind lungimile de undă ale elementului etalon (din fotografii), se pot determina, cu ajutorul microscopului comparator, lungimile de undă ale liniilor "necunoscute", prin interpolare.

Atribuirea acestor linii, de lungimi de undă măsurate, la elementele corespunzătoare, se face folosind tabelele speciale care cuprind toate liniile spectrale ale tuturor elementelor ce pot apărea, la excitarea în arc, [8].
Pentru o atribuire corectă ne vom orienta și după intensitățile liniilor observate pe placă, care vor trebui să corespundă celor înscrise în tabele.

Pentru a avea certitudinea că elementele găsite în acest fel există în proba de analizat, se va urmări apariția în spectru a liniilor lor "ultime" - cele care dispar ultimele din spectru atunci cînd concentrația elementului respectiv tinde către zero (cele pentru care tranzițiile asociate sînt cele mai probabile). In tabelele standard ele sînt notate cu U_1, U_2 ..., pentru tranzițiile atomice și cu V_1, V_2 ..., pentru tranzițiile ionice.

Analiza calitativă de orientare - parțială

In acest caz scopul lucrării este acela de a testa prezența în probă a elementului X. Aceasta se efectuează verificînd prezența în spectru a liniilor sale "ultime" (U_1 mai întîi, dacă ea e situată în domeniul abordat, apoi, pentru verificare, încă 2-3 linii, U sau V). Mai operativ, în cazuri mai simple, această analiză se efectuează la un spectroproiector. Acesta proiectează imaginea mărită a spectrului înregistrat (al unui oțel de exemplu) peste fotografia, de aceeași mărime a liniilor fierului dintr-un anumit domeniu spectral (cel dorit), fotografie pe care sînt notate și pozițiile liniilor diverselor elemente de aliere. (Fotografiile sînt făcute cu același tip de aparat spectral și sînt mărite în aceeași proporție). Se observă astfel, prin suprapunerea celor două imagini prezența (sau absența) liniei urmărite.

3. ANALIZA CANTITATIVĂ ÎN SCÎNTEIE

3.1. *GENERALITAȚI*

Analiza spectrochimică cantitativă se bazează pe ipoteza potrivit căreia concentrația oricărui element chimic din proba de analizat este aceeași, atît în stare solidă cît și în stare de vapori, în spațiul descărcării.

O condiție absolut necesară a unei analize cantitative este constanța în timp a emisiei spectrale a sursei. Consacrarea *descărcării în scînteie* ca sursă pentru analizele cantitative s-a realizat odată cu folosirea unui motor sincron de întrerupere în circuitul electric al scînteii, asigurîndu-se astfel descărcarea condensatorilor la aceeași tensiune de încărcare. Aici evaporarea electrozilor este severă, și practic neselectivă în raport cu arcul. Temperatura în spațiul descărcării este mai mare decît a arcului (10000-30000 K), favorizînd apariția liniilor ionice.

Intensitățile liniilor spectrale vor fi mai mici decît în cazul arcului datorită întreruperilor descărcării (timpul de excitare este de cel mult 10^{-3} din timpul de expunere). Disiparea vaporilor în timpul întreruperilor micșorează foarte mult densitatea atomilor probei în spațiul descărcării, fenomen necompensat de temperaturile mari din acest spațiu.

Datorită temperaturilor și presiunilor momentane ridicate, liniile spectrale se lățesc și se deplasează întrucîtva față de cele din flacără sau arc. Din aceste motive scînteia nu se recomandă pentru analize calitative - unde avem nevoie de linii intense, fine și precis localizate - și nu este potrivită, în nici un caz, pentru detectarea urmelor din probe.

Descărcarea în scînteie este potrivită pentru analizele cantitative, deoarece energia particulelor accelerate în cîmpul electric dintre electrozi, este suficientă pentru a produce evaporarea simultană a tuturor componentelor probei, repetîndu-se, în aceleași condiții, după fiecare întrerupere, ceea ce face să se păstreze în plasma descărcării concentrațiile elementelor din starea solidă (electrozi). Aceasta reprezintă, cum am mai spus, una din condiții-

le de bază ale analizei spectrale cantitative.

Relația fundamentală între concentrația c, a unui element în plasmă și intensitatea i, a unei linii spectrale emise de acest element, e dată de relația:

$$i = \sqrt[b]{\frac{c}{a}} \quad \text{(relația Scheibe-Lomakin)} \qquad (1)$$

unde a si b sînt constante peste un domeniu relativ îngust de concentrații [9]. Valoarea lui a depinde de mai mulți factori, printre care: constantele fizice ale atomului respectiv și ale liniei spectrale corespunzătoare și compoziția chimică a materialului. Valoarea lui b diferă de la element la element dar, în general, b ~ 1.

O relație matematică similară cu (1) este:

$$i = A\,c^{n} \quad \text{(relația Malpica)} \qquad (2)$$

In această relație A depinde de compoziția materialului și de temperatura plasmei, în timp ce n se schimbă în funcție de factorii care influențează procesul de emisie, în domeniul valorilor 0,1-1,5.

Intensitatea liniilor spectrale nu depinde doar de concentrația elementului în plasmă, ci și de influența autoabsorbției. Aceasta crește cînd concentrația elementului crește. Astfel, intensitatea liniei spectrale nu crește liniar, ci mai puțin, peste o anumită valoare a concentrației. Pentru a elimina aceasta, orice expresie derivată trebuie să conțină un termen care să includă comportarea dependentă de concentrație a autoabsorbției. Un exemplu este relația:

$$i = A\,c^{n}\,e^{-\beta c} \qquad (3)$$

Pentru a efectua o analiză cantitativă precisă, adică pentru a stabili cît mai exact concentrația unui element din proba studiată, datorită fluctuațiilor din izvor, va trebui să lucrăm cu un element martor. Acesta va fi un al doilea element chimic din probă, de concentrație practic constantă, pentru toate probele, care să aibă o comportare paralelă cu a elementului de dozat, atît în ce privește

evaporarea şi disocierea, cît şi excitarea şi ionizarea, în condiţiile variabile ale descărcării.

In acest scop se alege o pereche de linii - una pentru elementul de dozat şi una pentru martor - numite linii omoloage, care îndeplinesc următorele condiţii : raportul intensităţilor lor este independent de condiţiile din sursă, liniile nu sînt îndepărtate în spectru şi ele nu diferă mult ca intensitate (cerinţe legate de caracteristicile plăcii fotografice ca receptor selectiv şi neliniar). Asemenea perechi de linii se aleg prin experienţă [3].

Scriind relaţia (2) pentru cele două linii, notînd cu i_x şi i_0 intensităţile liniilor pentru elementul de dozat şi pentru martor, respectiv, cu c_x şi c_0 concentraţiile corespunzătore, vom obţine pentru raportul intensităţilor :

$$\frac{i_x}{i_0} = \frac{A_x c_x^n}{A_0 c_0^n} \tag{4}$$

Dacă elementul martor este preponderent în probe, concentraţia lui fiind mare şi variind puţin faţă de elementul de dozat, se poate considera c_0= constant, şi practic 100% . In acest caz, logaritmînd expresia (4) obţinem :

$$\log \frac{i_x}{i_0} = k + n \log c_x \tag{5}$$

unde

$$k = \log \frac{A_x}{A_0} - n \log c_0 \tag{6}$$

Relatia (5) reprezintă legătura dintre logaritmul rapoartelor intensităţilor celor două linii alese şi logaritmul concentraţiei elementului de dozat. Această relaţie este folosită pentru trasarea dreptei de dozare utilizînd etaloane de concentraţie pentru elementul de dozat. Din dreapta de dozare vom putea determina orice concentraţie necunoscută pentru o probă oarecare, în limitele domeniului de concentraţii ale etaloanelor.

3.2. *DETERMINAREA RAPORTULUI DE INTENSITĂŢI A DOUĂ LINII SPECTRALE*

In scopul determinării raportului de intensităţi pentru două linii spectrale înregistrate pe placa fotografică, este necesar să cunoaştem relaţia dintre înnegrirea S a plăcii fotografice şi expunerea E = it, (unde i este intensitatea liniei spectrale, monocromatice, care produce înnegrirea, iar t - timpul de expunere).

Relaţia dintre expunere şi înnegrire este foarte complicată şi depinde puternic de condiţiile de lucru, aşa încît ea poate fi stabilită corect numai experimental. O curbă de înnegrire tipică este reprezentată în Fig.1.

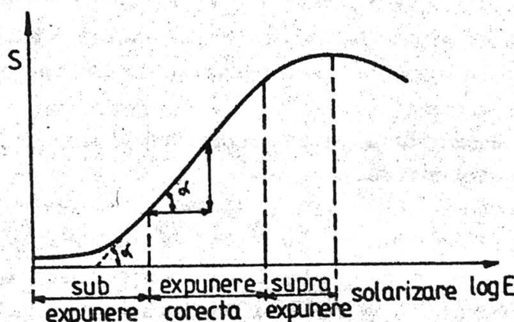


FIG.1.

Coeficientul de contrast al emulsiei fotografice este definit ca tangenta unghiului dintre porţiunea liniară a reprezentării grafice şi axa expunerii :

$$\gamma = tg\,\alpha = \frac{\Delta S}{\Delta(\log E)} \qquad (7)$$

Curba de înnegrire se poate trasa experimental folosind metoda atenuatorului în trepte. In acest procedeu, în faţa fantei spectrografului se introduce un atenuator în trepte (avînd 3, 6, sau 9 trepte) astfel încît lumina care cade pe fantă este atenuată de-a lungul înălţimii acesteia. Atenuatorul constă dintr-un număr de

straturi alăturate semitransparente, de platină, depuse pe o lamă de cuarț, fiecare treaptă avînd o transmisie cunoscută τ (în domeniul 100% - 4%) pe cît se poate la distanțe egale în scara $\log \tau$.

Este deosebit de important ca iluminarea fantei spectrografului, în dreptul tuturor fișiilor filtrului, să fie aceeași, adică iluminarea *uniformă* a fantei, pe înalțimea ei, este absolut obligatorie.

Inregistrarea spectrelor se va face păstrînd aceleași condiții de lucru la toate probele (la generatorul de scînteie, spectrograf). Timpul de expunere se va păstra constant. Mai mult, înainte de fiecare expunere se va lăsa scînteia să funcționeze un timp - timpul de preardere - același de fiecare dată. In felul acesta ne asigurăm de un regim staționar al descărcării și astfel toate componentele probei vor apărea în spectru cu intensitatea corespunzătoare concentrației fiecăruia.

Innegrirea, S, produsă pe placă de radiațiile i_x și i_0 se poate măsura cu un microfotometru [4].

Dacă pentru cele două linii alese (de exemplu pentru probe conținînd Mn) una a fierului, cealaltă a manganului, pentru toate probele și pentru toate treptele filtrului folosit expunerile sînt normale (adică lucrăm în porțiunea liniară a curbei de înnegrire) vom obtine dependențele reprezentate în Fig.2.

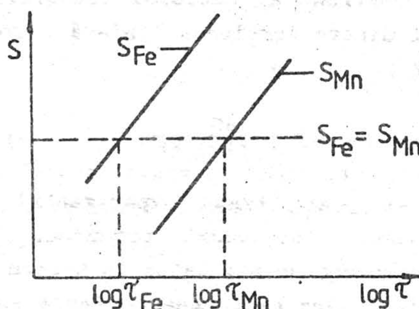


FIG.2

Cele două drepte sînt paralele întrucît liniile fiind apropiate în spectru, coeficienții de contrast din zonele respective ale emulsiei

fotografice au valori egale, sau foarte apropiate.

Cu reprezentarea din Fig.2, folosind metoda punctelor de egală înnegrire, vom determina valoarea raportului intensităților celor două linii spectrale. Punctele de egală înnegrire, obţinute prin intersecția celor două drepte cu o dreaptă paralelă la axa absciselor, $S_{Fe} = S_{Mn}$, de abscise $\log(\tau_{Fe})$ și $\log(\tau_{Mn})$ respectiv, se vor determina pentru toate probele standard (de concentratii c_{Mn} cunoscute).

Pentru fiecare probă se va determina raportul:

$$\log \frac{i_{Mn}}{i_{Fe}} = \log \frac{\tau_{Fe}}{\tau_{Mn}} \qquad (8)$$

Reprezentînd aceşti logaritmi, funcţie de concentrațiile cunoscute ale etaloanelor, se va obține dreapta de dozare.

Făcînd aceleași determinări și pentru probele de concentraţii necunoscute, înregistrate pe aceeași placă, folosind dreapta de dozare, găsim concentrațiile necunoscute.

4. SPECTROSCOPIA CU ÎNALTĂ PUTERE DE REZOLUȚIE

4.1. *GENERALITĂȚI*

Puterea de separare, R, la aparatele cu prismă nu depășește decît în cazuri excepționale valoarea de 10^4, iar la aparatele cu rețea - cîteva sute de mii. Există însă în spectroscopie probleme care necesită o putere de rezoluție mult mai mare. Astfel, pentru studiul structurii fine și hiperfine a liniilor spectrale, sau al compozițiilor izotopice ale unor substanțe, sînt necesare puteri de separare de ordinul 10^6-10^7. Pentru a obține astfel de performanțe, alături de aparatele spectrale dispersive, se folosesc rețele în trepte sau etaloane (sau interferometre) *Fabry-Perot*, al caror principiu de funcționare se bazează pe interferență multiplă.

Etalonul Fabry-Perot, cel mai des folosit pentru obținerea unei rezoluții spectrale înalte, este confecționat din două discuri de cuarț, sau sticlă, cu cîte o față reflectătoare, care acționează ca oglinzi puțin transparente, factorul de reflexie ρ=92-98%, (Fig.1). Spațiul dintre cele două suprafețe reflectătoare opuse, plan paralele, este fixat prin distanțoare de cuarț sau invar, care au grosimea cuprinsă între 1 și 50 mm (pot fi și mai mari), Fig.2.

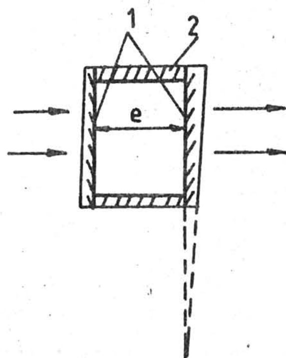


FIG.1

Plăcile reflectătoare, care au de obicei diametrul între 20 - 60mm, nu au fețe paralele ci fac între ele un unghi cam de 30 minute. Aceasta elimină reflexiile parazite, ce se produc pe suprafețele externe ale plăcilor, din cîmpul interferențial, (Fig.1).

Dispersia luminii se bazează pe interferența razelor coerente reflectate pe cele doua suprafețe oglindă, (Fig.2-a). Cînd raze paralele cad pe interferometru sub un unghi i, diferența de drum între razele vecine, care ies din etalon [14], este:

$$\delta = 2ne \cos i \qquad (1)$$

unde e este distanța dintre suprafețele plan paralele reflectătoare ale etalonului (grosimea etalonului), iar n este indicele de refracție al materialului dintre plăci. Dacă este aer, n=1. Dacă razele coerente care părăsesc etalonul sînt strînse de o lentilă, în planul focal al acesteia se vor observa inelele de interferență concentrice ale căror raze depind de unghiul de emergență (sau incidență), i, (Fig.2-b).

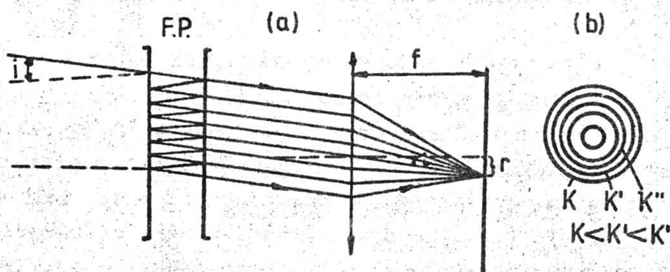


FIG.2.

Se știe că pentru o diferență de drum egală cu un număr întreg de λ (δ=kλ) se vor obține inele luminoase (maxime de interferență) iar în cazul în care δ=(2k+1)λ/2 se vor obține inele întunecoase (minime de interferență). La centru (i=0):

$$2e = (k+\varepsilon)\lambda \qquad (2)$$

Ordinul de interferență la centru este, după cum se vede, maxim și în general neîntreg, ε fiind *excedentul fracționar*.
Dispersia unghiulară a etalonului este :

$$\frac{di}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda}\,\mathrm{tg}\ i \qquad (3)$$

Ea nu depinde de grosimea etalonului.
Domeniul spectral liber, la centru (constanta etalonului), este:

$$\Delta\lambda = \lambda^2/2d \qquad (4)$$

Puterea de separare este $R = KN_{ef}$ (5)

iar $N_{ef} = \dfrac{\pi\sqrt{r}}{1-r}$ (6)

unde k este ordinul de interferență iar N_{ef}, numărul efectiv de raze care contribuie la formarea inelelor prin interferență; r este coeficientul de reflexie al fețelor plan paralele cuprins, cum am spus, între aprox. 92 și 98% [15].

4.2. *TIPURI DE MONTAJE CU ETALON FABRY - PEROT*

a) *cu înregistrare fotografică*

Datorită domeniului spectral liber foarte îngust al etalonului Fabry-Perot (de ordinul 10^{-2} Å), acesta trebuie cuplat cu un alt aparat dispersiv, a cărui fantă se deschide mai mult, sau un filtru interferențial. In Fig.3 se poate urmări schema dispozitivului experimental, compus dintr-un etalon, FP și un spectrograf, SP.

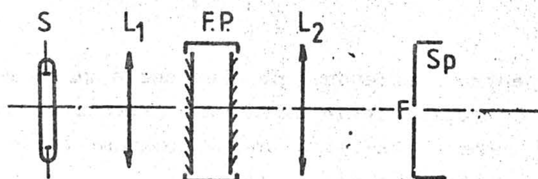
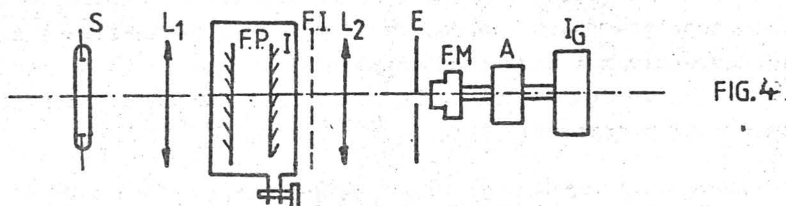


FIG.3

Sursa spectrală, S, trebuie să emită linii foarte fine. Ea poate fi

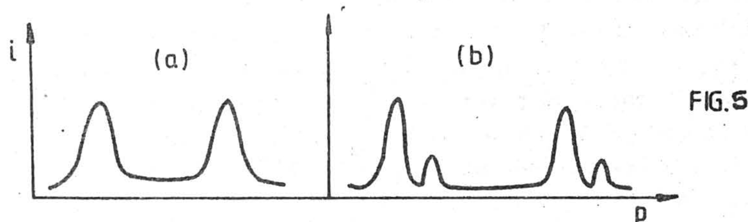
un tub cu descărcare în vapori de Hg la presiune joasă, cu electrozi externi, excitarea făcîndu-se cu ajutorul unei surse de înaltă frecvenţă. Fluxul de lumină este proiectat de lentila L_1 pe etalonul FP. Figura de interferenţă este proiectată cu lentila L_2 pe fanta unui spectrograf cu putere medie de rezoluţie. Etalonul trebuie bine centrat, adică imaginea inelelor trebuie centrată pe fantă în sensul că inelele trebuie să apară cu centrul pe mijlocul liniei, arcele de cerc de pe linie apărînd la fel de clare de-o parte şi de alta a centrului. Aceasta se face rotind în diverse direcţii în spaţiu, măsuţa pe care este aşezat etalonul şi urmărind modul în care se schimbă poziţia şi punerea la punct a inelelor. In planul plăcii fotografice se vor observa liniile spectrale brăzdate de arce de cerc provenind de la inelele de interferenţă de diferite ordine.

b) *montaj cu înregistrare fotoelectrică*



Etalonul FP este introdus în incinta I - o barocameră - în care poate fi variată presiunea gazului de lucru (aer, de exemplu, Fig.4). Filtrul interferenţial FI (jucînd rolul unui monocromator), lasă să treacă spre lentila L_2 doar una din liniile spectrale ale sursei iar diafragma D, plasată în planul focal al lentilei, de deschidere sub 1mm, lasă să treacă pe fanta fotomultiplicatorului, FM, numai lumina din centrul figurii de interferenţă. Semnalul de la fotomultiplicator este amplificat şi apoi înregistrat. Cum diferenţa de drum variază cu indicele de refractie, n, al mediului dintre plăcile etalonului (relaţia 1), acesta poate fi variat prin varierea presiunii în incinta I. După cum presiunea în barocameră va creşte sau va scădea, din centrul figurii de interferenţă vor apărea sau vor dispărea inele, distribuţia intensităţii $I_0=f(p)$, la înregistrator, fiind de forma prezentată în Fig.5-a - pentru o linie spectrală sim-

plă, fără structură şi Fig.5-b - pentru o structură fină, de dublet.



c) *montajul Fabry-Perot compus*

Analizînd relaţiile (4) şi (5) se observă că în timp ce rezoluţia unui etalon FP creşte cu creşterea ordinului de interferenţă, deci cu grosimea etalonului, dacă observaţiile se fac la centru, domeniul de lucru (domeniul spectral liber) scade. Într-o serie de cazuri însă se cer asigurate simultan condiţiile de rezoluţie foarte bună (componente foarte apropiate în spectrul de analizat) şi de domeniu dispersiv mai mare (componente mai depărtate în spectrul de analizat). În aceste cazuri se folosesc două etaloane înseriate, de grosime h' şi h respectiv, Fig.6.

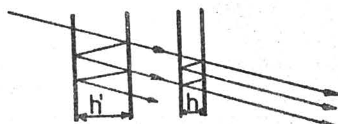


FIG.6

Pentru radiaţia care trece prin primul etalon, al doilea trebuie să satisfacă condiţia de maxim, alfel lumina se întoarce şi trece prin primul etalon către izvor. Dacă raportul h'/h este un număr întreg m, între două maxime, care se suprapun, provenind din figurile de interferenţă ale celor două etaloane, se vor dispune m maxime ale etalonului de grosime mai mare care nu vor fi transmise de etalonul subţire.

In acest montaj se vor obţine condiţiile unei puteri de rezoluţie mari, date de etalonul de grosime mare (maximele figurii de interferenţă vor fi foarte fine) şi ale unui domeniu spectral liber,

larg, condiţionat de etalonul subţire. Dificultăţile experimentale de realizare a acestui montaj sînt legate de reglarea foarte exactă a raportului grosimii etaloanelor pentru a se produce coincidenţa maximelor, de alinierea lor riguroasă, cît şi de pierderile mari de intensitate care se produc la trecerea luminii prin cele două etaloane.

4.3. *DETERMINAREA ORDINULUI DE INTERFERENŢĂ LA CENTRU* [16]

Spectrograma obţinută cu un spectrograf cuplat cu un etalon F.P. pentru liniile spectrale ale mercurului cu lungimile de undă λ, λ', λ'', λ''', va conţine aceste linii brăzdate de arcele inelelor de interferenţă. Cu microscopul comparator se vor măsura diametrele primelor cinci inele de la centru.

Scriem relaţiile etalonului pentru două inele alăturate, cu număr de ordine (faţă de centru), n şi n+1 (de exemplu al doilea şi al treilea, al treilea şi al patrulea, etc.) :

$$2e \cos i_{n+1} = (k-n-1)\lambda \qquad 2e \cos i_n = (k-n)\lambda \tag{6}$$

Alăturînd relaţia pentru diferenţa de drum la centru, $2e = (k+\varepsilon)\lambda$, se obţine, din acest sistem, relaţia următoare pentru ε :

$$\varepsilon = \frac{1 - \cos i_n}{\cos i_n - \cos i_{n+1}} - n \tag{7}$$

Pentru măsurători în apropierea centrului, unghiurile de incidenţă sînt mici şi relaţia poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon = \frac{i_n^2}{i_{n+1}^2 - i_n^2} \tag{8}$$

Exprimată prin diametrele D ale inelelor corespunzătoare, relaţia (8) devine:

$$\varepsilon = \frac{D_n^2}{D_{n+1}^2 - D_n^2} - n \tag{9}$$

Relaţia de lucru (9) va permite determinarea excedentelor fracţiona-

re pentru fiecare din liniile spectrale utilizate: λ, λ', λ'', λ'''.

Putem exprima ordinele la centru (neîntregi), pentru toate liniile spectrale, în funcție de una singură, întrucît se pot scrie relațiile:

$$2e = (K+\varepsilon)\lambda = (K'+\varepsilon')\lambda' = (K''+\varepsilon'')\lambda'' = (K'''+\varepsilon''')\lambda''' \quad (10)$$

sau,

$$K'+\varepsilon' = (K+\varepsilon)\lambda/\lambda'$$
$$K''+\varepsilon'' = (K+\varepsilon)\lambda/\lambda'' \quad (11)$$
$$K'''+\varepsilon''' = (K+\varepsilon)\lambda/\lambda'''$$

ε, ε', ε'', ε''' fiind excedentele găsite prin metoda pătratelor diametrelor inelelor de interferență, expusă mai sus.

Pentru găsirea ordinului întreg de interferență la centru, în cazul unei linii cu lungimea de undă λ, în funcție de care se calculează celelalte ordine de interferență, folosim, în primă aproximație, grosimea etalonului masurată mecanic cu un grad ridicat de precizie.

Folosind relația (2), determinăm ordinul de interferență corespunzător, $k + \varepsilon$. Se calculează apoi și ordinele la centru pentru celelalte linii spectrale. Datorită impreciziei măsurătorilor mecanice, ordinul real la centru, poate să difere cu cîteva unități față de cel calculat. De aceea, se întocmește un tabel, de genul celui prezentat în tabela 1, în care, în prima coloană, se dau valori ce diferă cu cîte 1, 2, 3, ... unități, în plus și în minus, față de ordinul de interferență, k, măsurat. În aceste coloane se trec valorile calculate pentru celelalte linii, așa cum indică capetele tabelului. Coincidența pe o linie orizontală a excedentelor fracționare, pentru toate radiațiile, cu cele calculate prin metoda pătratelor diametrelor, va atesta valoarea corectă a ordinului la centru (fracționar, în general). Partea întreagă a numărului respectiv este ordinul (întreg) de interferență la centru. Acest ordin poate fi folosit la determinarea grosimii etalonului, cu o precizie superioară măsurătorilor mecanice, precizie necesară pentru determinarea lungimilor de undă ale componentelor de structură hiperfină a unei linii spectrale.

Tabela 1

	$K'+\varepsilon'$	$K''+\varepsilon''$	$K'''+\varepsilon'''$
$(K-3)+\varepsilon$			
$(K-2)+\varepsilon$			
$(K-1)+\varepsilon$			
$K+\varepsilon$			
$(K+1)+\varepsilon$			
$(K+2)+\varepsilon$			
$(K+3)+\varepsilon$			

4.4. *PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINAREA STRUCTURILOR HIPERFINE ALE UNOR LINII SPECTRALE*

Scriind relațiile diferențelor de drum pentru inelele cu numerele de ordin n și n+1, pornind de la centru (relațiile 6), în funcție de diametrele inelelor corespunzătoare, D, obținem relațiile:

$$D_{n+1}^2 = \frac{8F^2}{k+\varepsilon}(n+1+\varepsilon_1) \qquad (12)$$

$$D_n^2 = \frac{8F^2}{k+\varepsilon}(n+\varepsilon_1) \qquad (13)$$

unde F este distanța focală a lentilei de proiecție.

Scăzînd relația (13) din (12) obținem:

$$D_{n+1}^2 - D_n^2 = \frac{8F^2}{k_0} = \Delta \qquad (14)$$

In relația (14) k_0 este ordinul de interferență la centru.

Presupunînd că avem mai multe componente ale structurii și fiecare formează un sistem propriu de inele, vom avea corespunzător: Δ_1, Δ_2, Δ_3, etc. De notat că, întrucît diferențele în k_0 sînt practic nesemnificative, diferențele dintre pătratele diametrelor ine-

lelor vecine vor fi aceleași pentru toate componentele:

$$\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = \ldots = \Delta \qquad (15)$$

Excedentele fracționare la centru pentru cele două componente se pot exprima cu ajutorul relației (9), ținînd seamă de notația (14), ca fiind:

$$\varepsilon_i = \frac{(D_{k++1})_i}{\Delta} - n \qquad (16)$$

unde i este componenta spectrală.

Diferența excedentelor fracționare pentru două componente este:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{(D^2_{k+1})_a - (D^2_{k+1})_b}{\Delta} \qquad (17)$$

Dar diferența dintre numerele de undă ale celor două componente

este (din relația 2):
$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2d} \qquad (18)$$

Rezultă că:

$$(D^2_{k+1})_a - (D^2_{k+1})_b = 2d \cdot \Delta\tilde{\nu} \cdot \Delta = \text{const.} \qquad (19)$$

Această diferență nu depinde de ordinul de interferență.

Pe baza celor stabilite mai sus se poate construi un tabel dreptunghiular [17] (numit Tabelul lui Tolanski, după numele celui ce l-a imaginat), prezentat schematic în tabela 2.

Pătratele diametrelor inelelor de diferite ordine, pentru diferite componente a, b, c, d, se introduc în locurile indicate de capetele de tabel. In tabel sînt trecute și diferențele Δ pentru ordinele vecine ale fiecărei componente, și diferențele δ dintre componentele vecine, din fiecare ordin.

Toate mărimile δ, pe o linie orizontală, trebuie să fie aceleași. Se calculează valorile medii $\langle\delta_{ab}\rangle$, $\langle\delta_{bc}\rangle$, $\langle\delta_{cd}\rangle$ ..., ca și vavaloarea medie $\langle\Delta\rangle$. Din relația (19) diferențele dintre lungimile de

Tabela 2.

Componenta spectrală	Numărul de ordine al inelului								
	1		2		3		4		5
a	D_{1a}^2	Δ_{12}	D_{2a}^2	Δ_{23}	D_{3a}^2	Δ_{34}	D_{4a}^2	Δ_{45}	D_{5a}^2
	δ_{ab}		δ_{ab}		δ_{ab}		δ_{ab}		δ_{ab}
b	D_{1b}^2	Δ_{12}	D_{2b}^2	Δ_{23}	D_{3b}^2	Δ_{34}	D_{4b}^2	Δ_{45}	D_{5b}^2
	δ_{bc}		δ_{bc}		δ_{bc}		δ_{bc}		δ_{bc}
c	D_{1c}^2	Δ_{12}	D_{2c}^2	Δ_{23}	D_{3c}^2	Δ_{34}	D_{4c}^2	Δ_{45}	D_{5c}^2
	δ_{cd}		δ_{cd}		δ_{cd}		δ_{cd}		δ_{cd}
d	D_{1d}^2	Δ_{12}	D_{2d}^2	Δ_{23}	D_{3d}^2	Δ_{34}	D_{4d}^2	Δ_{45}	D_{5d}^2

undă ale componentelor de structură vor fi date de relațiile:

$$(\Delta\tilde{\nu})_{ab} = \frac{<\delta_{ab}>}{2d<\Delta>} \quad ; \quad (\Delta\tilde{\nu})_{bc} = \frac{<\delta_{bc}>}{2d<\Delta>} \quad ; \quad (\Delta\tilde{\nu})_{cd} = \frac{<\delta_{cd}>}{2d<\Delta>} \qquad (20)$$

Metoda descrisă este una din cele mai sistematice metode de calcul a diferențelor între numerele de undă ale componentelor de structură hiperfină a unei linii spectrale și, în prealabil, de atestare a acestei structuri.

5. SPECTROSCOPIE ZEEMAN

5.1. *GENERALITĂȚI*

Stările de energie ale atomilor hidrogenoizi depind exclusiv de numărul cuantic principal n, cărora le corespund spectre de linii simple [18, 19], în toate problemele practice. Dacă analizăm însă spectrele acestor atomi cu aparate dispersive avînd mare putere de rezoluție, ca etaloanele Fabry-Perot, se observă amănunte care depind de numărul cuantic azimutal, l, constînd dintr-o structură fină a stărilor, respectiv a liniilor spectrale corespunzătoare. Dependența de l a stărilor, despicarea lor pentru diverse valori l și același n, este însă evidentă la toți atomii mai grei, cu un electron extern și pături complete, sau cu mai mulți electroni pe ultima orbită, chiar în cazul utilizării aparaturii spectrale uzuale.

Stările nici unui atom liber nu se descompun însă după valorile diferite ale numărului cuantic m, proiecțiile lui l. Aceasta se întîmplă numai într-un cîmp extern.

Despicarea stărilor, și ca atare a liniilor spectrale, ale unui atom sub influența unui cîmp magnetic extern, H, se numește efect Zeeman. Mărimea despicării depinde de intensitatea cîmpului magnetic și de parametrii atomului în cauză.

Teoria efectului Zeeman [19,20], verificată experimental, arată că pot exista două grupe mari de efecte în cadrul acestui fenomen. Ele constau în așa numitele efecte Zeeman *normal* și *anormal*.

Primul produce despicarea liniilor spectrale în trei componente, are loc în cîmpuri magnetice slabe și se referă exclusiv la *stări de singlet*, sau cu alte cuvinte nu la atomi cu un singur electron ori alții care n-au astfel de stări. Efectul Zeeman anormal se împarte, la rîndul său, în două categorii: după cum se produce în cîmp slab sau în cîmp tare. El se observă la atomi avînd alte stări decît singleți. In cazul cîmpului slab despicările sînt relativ complexe. La cîmpuri intense despicările se simplifică din nou, devenind asemănătoare cu cele ale efectului Zeeman normal. Să ne ocupăm de ele pe rînd.

5.2. *EFECTUL ZEEMAN NORMAL*

Conform teoriei [19, 20, 21], numărul de componente în care se descompun singleţii (stările avînd spinul S = 0), depinde de numărul cuantic orbital L (de fapt J, numărul cuantic total este cel care contează, dar aici S = 0 şi deci, J = L, aşa că ne ghidăm dupa L). Astfel, în cîmp magnetic, H, slab, termenii (stările) de singlet, suferă următoarele modificări:

$^1S_0$ nu se despică,

$^1P_1$ se despică in trei subnivele,

$^1D_2$ se despică in cinci subnivele,

$^1F_3$ se despică in şapte subnivele, ş.a.m.d.

Distanţa ΔE, în scara energiei (numerelor de undă $\Delta\tilde{\nu}$), între oricare două astfel de componente consecutive, este dată de relaţia:

$$\Delta E = - \mu_B H \tag{1}$$

sau,

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{e}{4\pi\, m_0\, c^2}\; H = \tilde{\nu}_L \tag{1'}$$

în care μ_B este momentul magnetic unghiular (magnetonul lui Bohr), m_0, masa de repaus a electronului, e, sarcina lui, c, viteza luminii în vid, iar $\tilde{\nu}_L$ este aşa numita frecvenţă Lorentz. Deci despicările în cîmp sînt egale în toate stările (nu depind de L).

Datorită faptului că regula de selecţie pentru numărul cuantic magnetic m este Δm = 0 ± 1, rezultă că în spectru nu pot exista decît trei componente, indiferent de numărul de subnivele magnetice, Fig.1. Deci vom avea linia nedeviată cu frecvenţa $\tilde{\nu}_0$ şi cele două deviate faţă de linia fără cîmp, adică în general:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 \pm \frac{e}{4\pi m_0 c^2} H$$

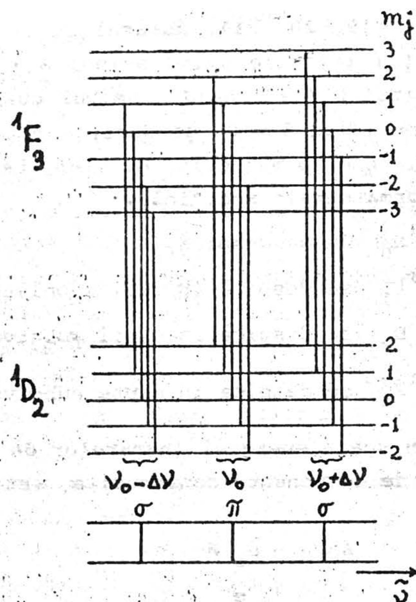


Fig. 1

Observate cu filtre polarizante, cele trei componente prezintă amplitudini avînd comportări specifice: linia centrală notată de obicei cu π, cea nedeviată, la o observare perpendiculară pe cîmpul magnetic, apare polarizată în lungul cîmpului H, iar celelalte două, σ, sînt polarizate perpendicular pe cîmp. Dacă observarea spectrului se face în lungul liniilor cîmpului magnetic extern (printr-o gaură practicată în polii magnetului), numai cele două componente laterale se văd. Ele sînt polarizate circular spre dreapta și respectiv spre stînga. În acest caz componenta centrală, corespunzătoare tranzițiilor cu $\Delta m = 0$, nu se vede, din cauză că amplitudinea vectorului electric, E, din componenta undei elecromagnetice (a radiației emise de sursa spectrală plasată în cîmp magnetic), vibrează chiar în direcția de observare și deci are componente nule în orice direcție dintr-un plan perpendicular pe această direcție.

5.3. *EFECTUL ZEEMAN ANORMAL*

Cazul cîmpului slab.

Cum am spus la început, aici este vorba de atomi avînd stări cu multiplicităţi de spin mai mari decît unu, adică de termeni de dublet, triplet, etc. Noţiunea de cîmp slab se referă la o despicare în cîmp, mai mică decît despicările naturale (de exemplu a dubletului alcalin) în atomul liber. În acest sens, limita pînă la care cîmpul magnetic este considerat slab este variabilă de la un atom la altul. Astfel, un cîmp magnetic de 10.000 Oerstezi este un cîmp tare pentru hidrogen (despicări naturale $\Delta\lambda \simeq 0,1$ Å), iar unul de 50.000 Oerstezi este considerat a fi slab în cazul sodiului (despicări naturale $\Delta\lambda \simeq 6$ Å).

Interacţia dintre momentul magnetic unghiular total $\vec{\mu}_j$ şi intensitatea cîmpului magnetic $\vec{H}$, se exprimă, ca înainte [18], prin relaţia:

$$\Delta E = - \vec{\mu}_j \vec{H} \tag{2}$$

Interacţia dintre $\vec{\mu}_l$ si $\vec{\mu}_s$, momentele magnetice datorate mişcarilor orbitale şi de spin ale electronilor, provoacă precesia vectorilor $\vec{\mu}_l$ si $\vec{\mu}_s$ în jurul rezultantei $\vec{\mu}_j$. Cînd se calculează energia (2) de interacţie (considerată ca o perturbare a stărilor atomului liber, fără cîmp $\vec{H}$), se utilizează f.d.u. ale acestor stări, neperturbate de către cîmp. Prin urmare f.d.u. nefiind funcţii proprii ale hamiltonianului problemei complete (perturbate), ceea ce se obţine prin rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger sînt valori medii. Făcînd media lui $\vec{\mu}_j$ avem doua componente de discutat: $\mu_\perp$ (perpendicular pe $\vec{H}$) si $\mu_\parallel$ (paralel cu $\vec{H}$). Primul se anulează prin mişcarea de precesie, iar cel ce-al doilea este chiar media lui μ_j, $\bar{\mu}_j$. Un calcul simplu duce la expresia:

$$\bar{\mu}_j = \mu_\parallel = \frac{eh}{4\pi m_0 c} \sqrt{j(j+1)} \left[\frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] =$$

$$= \frac{eh}{4\pi m_0 c} \sqrt{j(j+1)} \left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] =$$

$$= \frac{eh}{4\pi m_0 c} \sqrt{j(j+1)}\, g \tag{3}$$

unde am pus

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (4)$$

g fiind aşa numitul factor al lui Landé, (expresia este aceeaşi pentru J, L si S). Cum se vede, factorul lui Landé poate fi calculat dinainte pentru orice stare, avînd numere cuantice date. In tabelul 1, [19], sînt date valorile lui g pentru atomi şi stări care vor servi părţii experimentale.

Tabelul 1

Termen	L	J 1	J 2	J 3
S	0	2,000	–	–
P	1	1,500	1,500	–
D	2	0,500	1,167	1,333

Scriind media $\overline{\mu}_j$ sub forma:

$$\mu_{\parallel} = \mu_B g \sqrt{j(j+1)} \quad (3')$$

suplimentul de energie cîştigat de o stare în cîmp magnetic este:

$$\Delta E = -\mu_j H = \mu_B g \sqrt{j(j+1)}\, H \cos(j \cdot H) \quad (5)$$

Condiţiile cuantificării spaţiale impun expresiei $\sqrt{j(j+1)} \cdot \cos(j \cdot H)$, care este egală cu m, valorile:

$$m = j, j-1, \ldots -(j-1), -j$$

şi deci:

$$\Delta E = \mu_B g m H \quad (6)$$

care duce la 2j+1 subnivele distincte, rezultate din ridicarea degenerării stării iniţiale (fără cîmp). Aspectul spectrului depinde şi de regulile de selecţie care guvernează tranziţiile: $\Delta m = 0, \pm 1$. Dacă se ia deplasarea Lorentz ca unitate avem:

$$\Delta\tilde{\nu} = m_1 g_1 - m_2 g_2 \quad (7)$$

reprezentînd distanța în scara numerelor de undă între două componente ale spectrului.

Cîmp tare

Trecînd la cazul cîmpului tare, semnalăm numai, că aici se ajunge la același tip de despicări ca la efectul Zeeman normal, adică vom avea, pîna la urmă, o despicare în trei a componentelor spectrale (despicarea nivelelor este dată de valoarea lui l, și e mai complicată, avînd numerele de undă: inițial $\tilde{\nu}_0$ ($\Delta\tilde{\nu} = 0$) și deplasate, $\tilde{\nu}_0 \pm \Delta\tilde{\nu}$ ($\Delta\tilde{\nu} = \pm \mu_B H$) [21].

5.4. *PARTEA EXPERIMENTALĂ*

Se va utiliza un electromagnet "Dr. Weiss", capabil să producă un cîmp de 20.000 Oerstezi între polii săi conici, pe o porțiune mică a spațiului. Distanța dintre electrozi va fi de cca 8 mm, Fig.2. Intre aceștia se va introduce, pe rînd, cîte un tub de descărcare, cu secțiune centrală mică (sub 8 mm), alimentat la o sur-

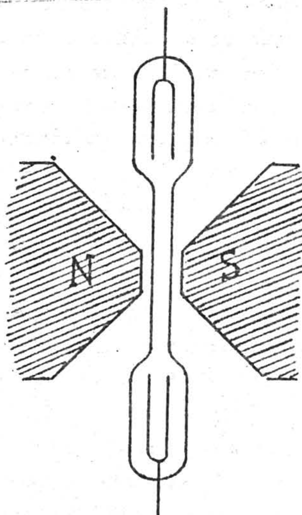


Fig. 2

să de curent continuu, sau de înaltă frecvență, conținînd He și, respectiv, Hg. Spectrele emise în timpul descărcării de către aceste tuburi, fără cîmp magnetic și la diverse valori ale intensității acestuia, vor fi înregistrate cu aparatul cu rețea PGS - 2 (nearătat în figură). Pentru o înregistrare comodă, se va face o proiecție a regiunii centrale (în cîmp) a tubului de descărcare, pe fanta de intrare a spectrografului, utilizînd o lentilă potrivită.

Se vor studia despicările liniei $\lambda = 6678$ Å la He și liniile $\lambda_1 = 5461$ Å, $\lambda_2 = 4359$ Å și $\lambda_3 = 4047$ Å la Hg. Se vor compara rezultatele cu cele din literatură [21], atît în ce privește aspectul general al despicărilor, cît și al distanțelor dintre componente.

III. ANALIZA SPECTROFOTOMETRICĂ PRIN ABSORBȚIE

1. SPECTROFOTOMETRIE OPTICĂ ÎN UV - VIS

1.1. *GENERALITĂȚI*

In fazele solidă, lichidă și gazoasă, precum și în plasmă, se pot observa spectre de absorbție care aparțin atomilor, ionilor moleculelor, sau complecșilor.

In gaze și în plasmă, acestea sînt spectre de linii, în starea solidă și în lichide ele constau, de obicei, din benzi relativ largi.

O linie de absorbție este caracterizată, de obicei, printr-o serie de mărimi determinate experimental. Dacă fluxul luminos $\Phi_o(\nu)$ este trimis peste un strat absorbant omogen, de grosime d, atunci fluxul emergent $\Phi_d(\nu)$ va fi atenuat de $e^{k_\nu d}$ ori, [4] adică,

$$\Phi_d(\nu)=\Phi_o(\nu)\ \exp(-k_\nu d) \qquad \text{Legea Bouguer-Lambert} \qquad (1)$$

Dacă stratul nu este omogen, atunci în locul produsului $k_\nu d$ de la exponent, se va scrie integrala $\int_o^d k_\nu(x)dx$. Această mărime se numește *grosime optică a stratului*. In continuare, dacă nu este specificat altfel, vom considera stratul omogen. Mărimea k_ν se numește *coeficient de absorbție*. Dimensiunea lui este $[L]^{-1}$. Coeficientul de absorbție se măsoară, de obicei, în cm^{-1}. Conform relației (1),

$$k_\nu = \frac{1}{d}\ \ln \frac{\Phi_o(\nu)}{\Phi_d(\nu)} \qquad (2)$$

De obicei, cînd se vorbește despre conturul unei benzi de absorbție, se are în vedere dependența coeficientului de absorbție de frecvență sau de lungimea de undă, adică funcția $k = k(\nu)$ sau funcția $k = k(\lambda)$.

Conform legii (1), absorbția depinde de produsul $k_\nu d$, k_ν fiind corelat cu numărul de centri absorbanți din volumul străbătut de radiație. In cazul soluțiilor, extincția este proporțională cu

concentrația c (legea Beer), adică:

$$k_\nu = \varepsilon_\nu c \qquad (3)$$

relație în care ε_ν reprezintă coeficientul de extincție la frecvența ν. Dimensiunea lui ε_ν depinde de unitățile alese pentru concentrația c și de cele ale grosimii stratului absorbant d (de ex. l/mol cm). Ca și extincția, coeficientul de extincție, poate fi zecimal sau natural, după baza logaritmului folosită în rel. (1).

Procesul absorbției luminii, în cazul soluțiilor, este descris deci de legea Lambert-Beer care se poate scrie sub forma:

$$E = \log \frac{\Phi_o}{\Phi} = \varepsilon c d \qquad \text{sau} \qquad \varepsilon = \frac{E}{c\ d} \qquad (4)$$

Aspectul curbei de extincție al unei substanțe poate fi dat de dependența lui ε de lungimea de undă (sau ν), el fiind independent de concentrația și grosimea probei. Prin urmare, spectrul de absorbție, caracteristic pentru o substanță, este dat de dependența lui ε de λ, calitativ prin forma curbei, cantitativ prin valorile lui ε la lungimile de undă ale domeniului de absorbție. Din studiul lor se pot efectua atît *analizele calitative* cît și cele *cantitative prin absorbție*.

Dacă intr-o soluție sînt prezente două sau mai multe specii absorbante (de obicei nu mai multe de 3-4), care nu interacționează între ele, extincția E a probei respective este egală cu suma extincțiilor parțiale (la fiecare λ) corespunzătoare fiecărei specii [3]. Aceasta este proprietatea numită *aditivitatea extincțiilor*:

$$E = \sum E_i = E_1 + E_2 + \ldots. = \varepsilon_1 c_1 d + \varepsilon_2 c_2 d + \ldots \qquad (5)$$

Pe această proprietate se bazează dozarea într-un amestec de mai multe componente care nu interacționează între ele. Se poate determina concentrația fiecărui component în amestec, măsurîndu-se extincția pentru un număr de lungimi de undă egal cu numărul componentelor amestecului (de exemplu pentru trei componente, vom măsura extinția la trei lungimi de undă din domeniul absorbției com-

plexului). Cunoscînd, din curbele de absorbție, valorile mărimii ε pentru fiecare component în parte, vom avea de rezolvat un sistem de ecuații lineare în c_1, c_2, c_3...

In cazul în care în soluții există două sau mai multe specii absorbante care interacționează între ele chimic, sau prin formarea unor combinații complexe, ori atunci cînd avînd o singură specie, aceasta polimerizează, la concentrații mari, legea Lambert-Beer nu mai este respectată, ceeace se observă prin abaterea de la o dreaptă a reprezentării E = f(c), la o lungime de undă dată.

1.2. *PROBLEMELE SPECIFICE SPECTROFOTOMETRIEI UV - VIS*

Spectrofotometrul este aparatul spectral conceput, în primul rînd, pentru a măsura absorbția (extincția) sau transmisia radiațiilor optice de diferite lungimi de undă.

Adăugînd accesoriile, pentru unele tipuri de spectrofotometre se pot efectua și alte genuri de măsurători cum ar fi cele de reflexie regulată sau difuză, de fluorescență, etc. Alte accesorii permit automatizarea diferitelor operații cum ar fi: citirea valorilor extincțiilor (sau transmisiilor) cu un computer sau pe un inscriptor, baleierea repetitivă, automată, schimbarea automată a probelor, etc.

In principiu, radiația optică, de lungime de undă dorită, cade pe o oglindă rotitoare care o direcționeaza, alternativ, către proba de măsurat, sau către proba de referință. Cele două semnale converg pe un fototub (Fig. 1). Radiația care ajunge la fototub, provenind de la proba de referință este sensibil egală în intensitate cu cea incidentă pe probă (eliminînd pierderile în probă și în solvent).

Aranjamentul de mai sus este convenabil în sensul că dacă proba e dizolvată într-un solvent, o cantitate practic egală de solvent poate fi plasată pe traiectoria de referința așa incît absorbția, eventuală, a solventului se anulează și instrumentul înregistreză numai absorbția datorată probei. De asemenea, prin așezarea unei cuve identice cu cea în care este plasată proba, pe traiectoria de referință, nu va mai trebui să măsurăm pierderile

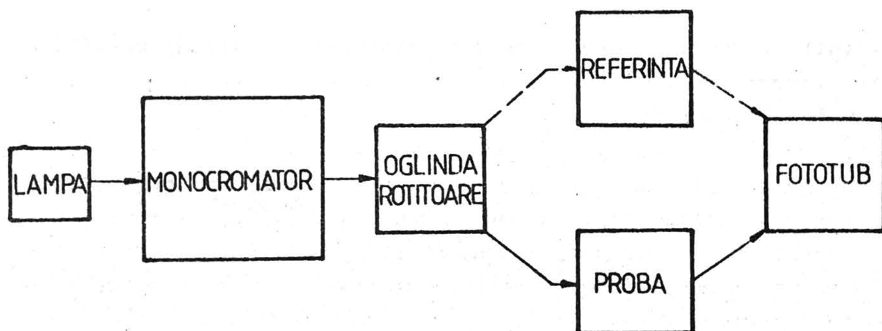


FIG. 1.

prin reflexie la suprafețele cuvei. Mici corecții în legatură cu modificarea indicelui de reflexie al soluției, față de cel al solventului, deci a reflexiilor pe fețele interne ale cuvelor, sau modificări ale grosimii solventului, în cele două cuve, prin prezența substanței absorbante într-una din ele, o diferență de valoare a fluxurilor care ating pereții posteriori ai celor două cuve, etc. ar mai trebui luate în considerare, dar ele sînt mici și de obicei se neglijează [4].

Transmisia probei, în procente, este dată de relația:

$$\%T = \frac{\text{fluxul radiant transmis de probă}}{\text{fluxul radiant transmis pe traiectoria de referință}} \times 100$$

Extincția unei probe este:

$$E = \log_{10} \frac{\text{fluxul radiant transmis de solvent}}{\text{fluxul radiant transmis de probă}} = \log_{10} \frac{1}{T}$$

1.3. *SISTEMUL OPTIC AL SPECTROFOTOMETRULUI UV -VIS-SPECORD UTILIZAT IN LABORATOR*

Sursele de radiații sînt: o lampă cu deuteriu, care emite un

spectru continuu în domeniul UV (54000 cm^{-1}-28000 cm^{-1}) și o lampă cu incandescență, care emite în vizibil (30500 - 12500 cm^{-1}) un spectru continuu foarte intens.

Sursele de radiații, (1) și (2) (Fig.2), sînt reproduse, pe rînd, de oglinda toroidală (4), pe fanta de intrare (5) a monocromatorului. Schimbarea lămpii se efectuează, automat, prin introducerea oglinzii plane (3), atunci cînd se trece de la zona UV la VIS.

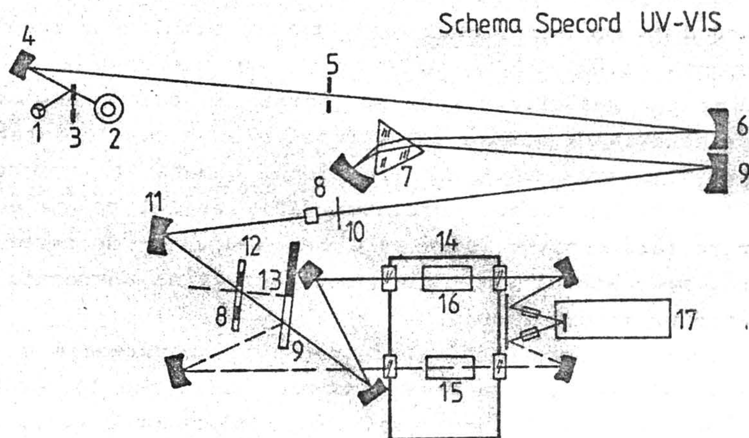


FIG. 2.

Monocromatorul (5 - 10) separă spectrul continuu în radiații monocromatice. Fascicolul de lumină care intră prin fanta (5) de intrare, cade pe o oglindă concavă (6) care formează, la infinit, imaginea fantei, astfel încît un fascicol de raze paralele strabate prisma (7), confecționată din cuarț sintetic, care descompune lumina. După reflexia pe oglinda Littrow (8), prisma este traversată a doua oară de radiații astfel că se obține o dispersie dublă. Oglinda concavă (9) focalizează fascicolul paralel de radiații monocromatice pe fanta de ieșire (10), în planul căreia se produce spectrul. Unghiurile de incidență, pe oglinzile concave, sînt astfel alese încît să nu se producă aberația de coma.

Variația frecvenței se efectuează prin pivotarea oglinzii Littrow in jurul unei axe paralele cu muchia prismei, astfel încît să se obțină o relație liniară între unghiul de rotire și frecvența radiației. Fantele de intrare și de ieșire sînt cuplate între ele, se deschid unilataral, deschiderea fiind comandată automat [22]. Fanta de ieșire a monocromatorului (10) este reprodusă de oglinda toroidală (11) pe un disc modulator (chopper) (12) care transformă lumina monocromatică, continuă, în lumină alternativă cu o frecvență de 400 Hz. Printr-o oglindă rotitoare (13) cu două sectoare, unul reflectător, altul gol, această lumină întreruptă este trecută, alternativ, pe traiectoria de referință (cînd partea reflctătoare nu se găsește în calea fascicolului) și pe traiectoria de masură (cînd fascicolul este reflectat de oglindă), cu frecvența de 25 Hz. In timpul comutării, triectoria razei este blocată de discul modulator (12), astfel că se produce o separare fără echivoc între cele două semnale - de referință și de măsură. Modulatorul și oglinda rotitoare sînt antrenate, solidar, de către un motor sincron.

Radiația monocromatică, întreruptă, traversează camera cuvelor (14) alternativ, ca rază de măsură (15), sau de referință (comparație) (16), căzînd apoi pe fotomultiplicatorul (17). Diferențele de intensitate între cele două fascicole, sînt eliminate printr-o diafragmă de corecție de 100% , care pătrunde în raza probei cu o anumită profunzime (cea necesară egalării celor două intensități, în ambele fascicole avînd cuve identice, cu solvent). Semnalul fotomultiplicatorului conține, cu un decalaj de timp, valorile de măsură și de comparație (referință). In raport cu modularea radiației (e vorba de întreruperea cu 400 Hz.), după o amplificare suficientă, cele două semnale sînt separate de către un demodulator electronic trasistorizat și redresate, ele prezentîndu-se astfel sub forma de tensiuni continue analoge, al căror raport se formează electronic, iar rezultatul este înregistrat de un înregistrator (ca transmisie sau extincție).

Programul de lărgire automată a fantelor diminuează unele dintre deficientele sursei, monocromatorului și fotomultiplicato-

rului, care depind de frecvenţă.

Mecanismul reglării frecvenţelor la monocromator şi al deplasării carului de înregistrare, sînt cuplate printr-un angrenaj - schimbător de viteze - care permite reglarea diferiţilor timpi de înregistrare, cu scalele de înregistrare [22].

1.4. *LĂRGIMEA BENZII SPECTRALE PASANTE, REZOLUŢIE ŞI ZGOMOT*

Lărgimea benzii pasante se defineşte ca lărgimea domeniului spectral care iese din monocromator la o valoare aleasă ν (sau λ).

Monocromatorul nu filtrează exact radiaţia de o singură frecvenţa, ci fanta de ieşire este traversată de o bandă de frecvenţe. Distribuţia energiei luminii, aproape monocromatice, funcţie de frecvenţă, prezintă, aproximativ, forma unui triunghi al cărui vîrf se situează la frecvenţa nominală, respectiv reglată (Fig.3).

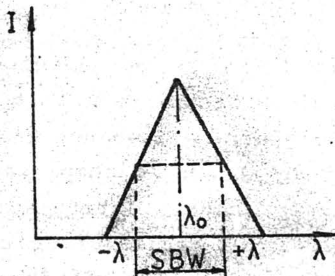
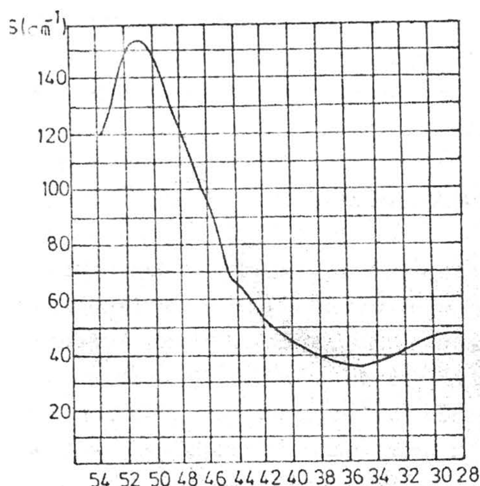


FIG. 3.

Pentru a caracteriza gama de frecvenţe a cărei întindere depinde de dispersia prismei şi de largimea fantelor monocromatorului, se utilizează *semilărgimea benzii pasante*, *S* - lărgimea la semiînălţimea intensităţii, pentru radiaţia ce trece prin fanta de ieşire. Baza triunghiului, uneori numită *interval spectral liber*, este dublul lui S.

Rezoluţia care poate fi obţinută este, în anumite circumstanţe, limitată de zgomot, care creste odată cu scăderea lărgimii fantei. Rezoluţia poate fi studiată raportîndu-ne la graficul din figura 4, care reprezinta $S = f(\lambda)$.



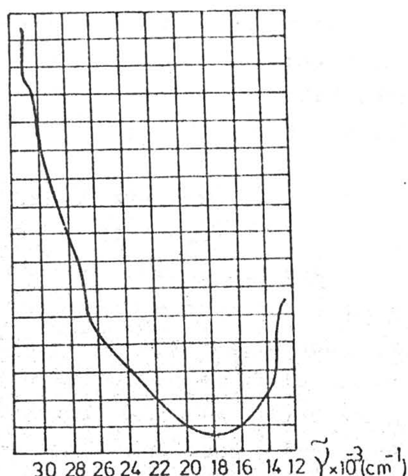


FIG. 4.

In general, se consideră că dacă lărgimea benzii pasante, S, depășește 1/10 din lărgimea benzii de măsură, S_m, rezoluția nu e suficientă pentru a înregistra o asemenea bandă cu profilul ei corect. Forma unei benzi de absorbție complexe, poate fi modificată de eventualele componente (benzi) laterale, nerezolvate, ceea ce duce la deplasarea frecvenței maximului de absorbție înregistrat. Deci condiția unei bune rezoluții ar fi, într-o primă aproximație, $S \leq S_m/10$.

Experimental, în lucrările de spectrofotometrie din laborator, se va urmări realizarea acestei condiții pentru fiecare caz în parte.

In această lucrare se vor obține spectre ale unor substanțe pure, comparîndu-se cu cele din literatură [23] și se vor doza amestecuri de două sau trei componente.

In cadrul lucrării de spectrofotometrie în UV-VIS amintim că, în afara spectrofotometrelor cu dublu fascicol, de tipul celui prezentat, există și spectrofotometre cu un singur fascicol. Un

asemenea spectrofotometru este cel a cărui schemă este reprezentată in Fig.5 (VSU-2G Zeiss), care lucrează în domeniul 200-1600 nm, cu sursele și receptorii corespunzători.

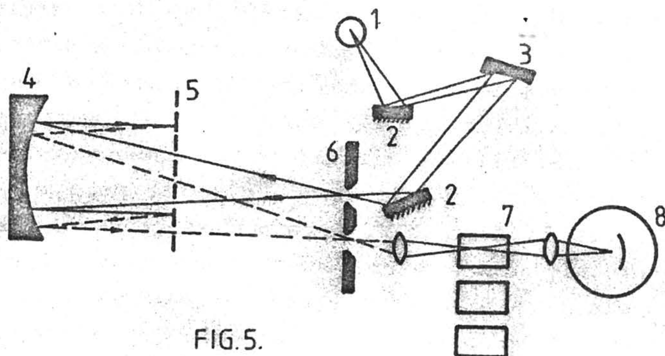


FIG.5.

Sistemul de măsurare *punct cu punct* folosește o metodă de zero, cu compensație electrică [24] și este prezentat în Fig.6..

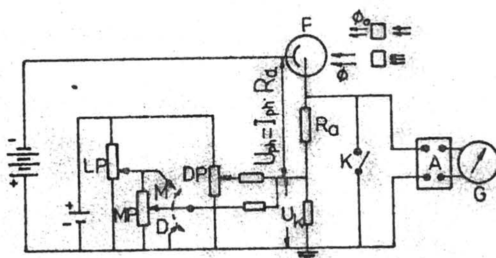


FIG.6.

Principiul de măsură este următorul: fluxul de radiație ϕ, după ce a strabătut proba, sau martorul (după cum s-a deplasat compartimentul cuvelor în calea singurului fascicol de ieșire), cade pe celula fotoelectrică F, amplificat și aplicat pe unul din brațele punții electrice (Wheatstone) din figură. Pe rezistența R_a

se produce o cădere de tensiune U_{ph} (proporţională cu fluxul luminos recepţionat de celulă). Galvanometrul, G, măsoară această tensiune.

Dacă între pămînt şi capătul lui R_a (vezi figura) se aplică o tensiune U_k, de sens contrar lui U_{ph}, variabilă, printr-un potentiometru, se poate anula diferenţa de potenţial măsurată de galvanometrul G. Se poate stabili astfel o legatură de directă proporţionalitate între ϕ şi U_k.

Măsurătorile de transmisie se efectuează astfel: se compensează mai întîi tensiunea U_k^0, cînd pe celulă cade fascicolul ϕ_0 (martorul în fascicol). Interpunînd proba în fascicol (în locul martorului), la aceeaşi lungime de undă, fluxul care cade pe fotocelulă va fi ϕ; tensiunea de compensare va fi U_k, în general mai mică decît în cazul precedent. In aceste condiţii, la compensare se va citi, pe scala de măsura, direct transmisia (raportul ϕ/ϕ_0, în procente).

Acest sistem de măsură este mult mai laborios, mai puţin precis şi nerecomandat pentru măsurători, într-un domeniu spectral larg, din aceste motive.

2. SPECTROFOTOMETRIA IN INFRAROȘU

2.1. *GENERALITĂȚI*

Spectrofotometria în domeniul infraroșu se bazează pe o tehnică asemănătoare cu cea folosită pentru domeniile ultraviolet și vizibil. Există însă și cîteva deosebiri, după cum urmează:

a) Sursele de radiații sînt specifice domeniului infraroșu în care se manifestă spectrele de vibrație și rotație ale moleculelor (2-1000 μm), ele trebuind să emită o radiație de spectru continuu și de intensitate suficientă în acest domeniu. Sursa ideală pentru aceasta ar fi corpul negru care, după cum se știe, nu există în natură. Pentru măsurători fine, de mare precizie (etalonări), se folosește radiația termică a unor corpuri care se apropie de corpul negru: cavități sferice sau cilindrice incluse în blocuri care asigură menținerea unei temperaturi constante, ai căror pereți sînt înnegriți cu oxizi metalici (Cu, Cr, Ni, Co) și care comunică cu exteriorul prin deschideri relativ mici, prin care iese radiația. Aceste corpuri nu pot fi folosite ca surse uzuale deoarece ele nu rezistă la măsurători de lungă durată. In practică se folosesc corpuri solide încălzite la incandescență, cu ajutorul curentului electric. Toate sursele de infraroșu emit radiații parțial polarizate. Principalele surse folosite în practica actuală sînt: *Lampa Nernst*, utilizată mai ales în spectrofotometria în infraroșul apropiat și mijlociu. Ea este formată dintr-o mică vergea ceramică cu lungimea de cca. 3 cm și cu diametrul de 3 mm, în compoziția căreia intră preponderent oxidul de zirconiu și adausuri de pămînturi rare. Temperatura normală, de lucru, este de 1700 K [25]; vergeaua de carbură de siliciu, *Sursa Globar* (sau silita); materiale ceramice (oxid de aluminiu).

Pentru infraroșul îndepărtat (peste 50 μm), se utilizează *Sita Auer*, din oxid de toriu, încălzită, cu gaz, la 1800 K. In infraroșul foarte îndepărtat (200 - 1000 μm) se utilizează radiațiile filtrate ale lampii de cuarț cu vapori de mercur. Lămpile cu filament de wolfram (asemănătoare becurilor puternice de automobil sînt surse adecuate pentru infraroșul apropiat. (pîna la 3 μm).

b) In ceea ce privește aparatura spectrală, trebuie specificat că limitele domeniului spectral sînt determinate de calitățile optice (transmisia și puterea de rezoluție) ale elementului dispersiv. Aparatele ieftine, accesibile oricărui laborator, sînt dotate, de obicei, cu o singură prismă, de NaCl, și acoperă domeniul 2 - 15 μm (5000 - 667 cm^{-1}). Aparatele cu performanțe ridicate sînt prevăzute cu seturi de mai multe prisme, sau rețele de difracție și pot acoperi domeniul 0,83 - 40 μm (12000-250 cm^{-1}). Aparatele de înaltă performanța acoperă domenii mai întinse, de exemplu de la 1 μm pînă la 200 μm (10000-50 cm^{-1}), prin utilizarea prismelor de LiF, CaF_2, NaCl, KBr, CsI, KRS-5, etc. și diverse rețele de difracție [25].

Piesele optice destinate formării imaginilor în sistemul optic al spectrofotometrului sînt aproape totdeauna oglinzi concave, foarte rar lentile, asigurîndu-se astfel focalizări precise, independente de lungimea de undă a radiației.

Intrega optică (prisme, cuve, geamuri) este, de obicei, higroscopică și cere precauții speciale de întreținere și lucru: uscarea aerului din incinta monocromatorului, uscarea probelor, etc.

c) Detecția radiațiilor infraroșii (întrerupte), se face cu receptoare termice în care energia radiantă se transformă, după absorpție, în căldură. Căldura dezvoltată în receptor este transformată, prin diferite metode, în impulsuri electrice. Cele mai utilizate receptoare termice sînt: Termoelementul în vid, Bolometrul și receptorul pneumatic (Detectorul Golay).

Cel mai utilizat este termoelementul în vid cu geam de KBr, KRS-5, sau AgI. El are însă inerție mare, ceeace pune probleme speciale amplificării semnalelor electrice primare, furnizate de aceștia (amplificatori acordați pe frecvențe joase, 10 - 15 Hz).

Spectrometrele de infraroșu prin transformată Fourier, folosite foarte mult în ultima vreme, cu surse laser de mare putere și detectori cu răspuns rapid, permit obținerea spectrelor cu o mare sensibilitate și o foarte bună rezoluție. Teoretic, un astfel de spectrofotometru poate înregistra spectrul în domeniul 0-4000cm^{-1} cu o rezoluție de 1 cm^{-1} (domeniul spectral liber) cu o creștere a

raportului semnal/zgomot de 2000X față de cazul în care se folosește un aparat dispersiv obișnuit [26].

2.2. *PROBLEMELE SPECIFICE SPECTROFOTOMETRIEI IN IR*

Spectrofotometrul în IR măsoară *spectrul de transmisie optică T*, după principiul spectrofotometrului cu dublu fascicol prezentat anterior (1.1), pentru UV-VIS. In Fig.1 este prezentat spectrofotometrul de laborator, Specord 71 IR "Zeiss" (domeniul spectral 4500-~650 cm^{-1}).

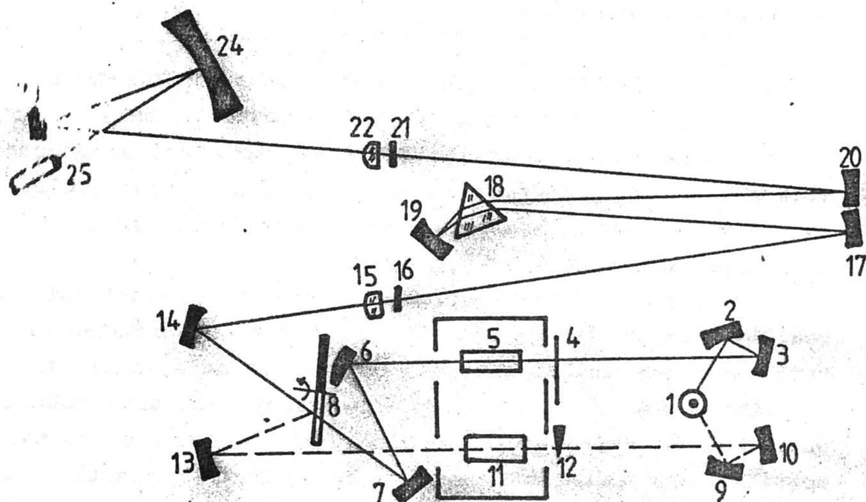


FIG.1

Pornind de la sursa de radiații, *Lampa Nernst* (1), două fascicole de radiații traversează proba (11) și martorul (referința), (5). In fascicolul de referință se găsește diafragma de măsură (4), cuplată mecanic cu înregistratorul, gradată în procente de transmisie optică, care echilibrează cele două fascicole. Fascicolul de măsurare poate fi atenuat, ca și la spectrofotometrul UV-VIS, prin diafragma de corecție la 100% (12).

După parcurgerea drumului prin compartimentul probelor, cele două fascicole, de măsurare şi de comparaţie (referinţă), sînt reunite şi focalizate alternativ, cu frecvenţa de 12,5 Hz, pe fanta de intrare (16) a monocromatorului. Chopperul (8), care produce comutarea fascicolelor, este cuplat cu demodulatorul, care asigură redresarea semnalului sincronizat şi în fază cu comutarea parcursurilor luminii.

Lărgimile fantelor de intrare şi ieşire, (16) şi (21), sînt reglate printr-un program de fante astfel că, pentru oricare lungime de undă, să se obţină cam aceeaşi intensitate a radiaţiei iniţiale monocromatice.

2.3. *ANALIZA SPECTRELOR BENZENULUI ŞI TOLUENULUI*

Spectrul în infraroşu al unei substanţe este determinat de natura, numărul şi poziţiile relative ale atomilor componenţi, cu alte cuvinte de *structura moleculelor* care o constituie. Spectrul în infraroşu este, aşadar, una din caracteristicile fizice cele mai importante pentru o substanţă.

Prima consecinţă practică a acestei propietăţi este utilizarea spectrelor infraroşii la *identificarea substanţelor* prin compararea spectrului obţinut, cu o serie de spectre etalon.

Orice impuritate chimică (cu excepţia cîtorva substanţe care nu absorb în infraroşu) introdusă într-o altă substanţă, duce la apariţia unor benzi suplimentare în spectrul respectiv; de aici, o a doua aplicaţie analitică a spectrofotometriei în infraroşu: controlul purităţii substanţelor. Sensibilitatea metodei poate fi considerabil mărită utilizînd *procedeul compensării*. In cuva probei se introduce substanţa impurificată, iar în cuva de referinţă substanţa pură. In cazul soluţiilor se foloseşte, evident, acelaşi solvent. Se obţine astfel spectrul impurităţilor. Procedeul constituie aşa numita *spectroscopie diferenţială calitativă*.

Bazată pe legea lui Beer şi pe proprietatea de aditivitate a extincţiilor (vezi 1.1.), analiza cantitativă este o aplicaţie deosebit de importantă a spectrofotometriei în infraroşu.

Hidrocarburile aromatice prezintă absorbții caracteristice în regiunea 3000-3100 cm^{-1} (vibrațiile de valență C-H), 650-900 cm^{-1} (vibrații de deformare C-H), 1450-1650 cm^{-1} (vibrații de valență C-C, vibrații de inel) [27]. Deși absorbțiile din hidrocarburile aromatice se suprapun, în unele regiuni, cu absorbțiile alchenelor, identificarea inelului aromatic nu prezintă dificultăți dacă se ține seamă de poziția și intensitatea benzilor în regiunile menționate.

Tabela 1

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Notațiile Herzberg	Simetria	Intensitatea	Obs.
671	$\nu_4^{H\perp}$	a_{2u}	puternică	
793	$\nu_{17} - \nu_{20}$	A_{2u}	f. slabă	
962	-	-	f. slabă	
1037	$\nu_{14}^{H\parallel}$	e_{1u}	puternică	
1143	$\nu_7 - \nu_{20}$	E_{1u}	f. slabă	
1240	$\nu_{11} + \nu_{20}$	E_{1u}	f. slabă	
1485	ν_{13}^{CC}	e_{1u}	puternică	
(1529)	$\nu_4 + \nu_{11}$	E_{1u}	-	
1617	$\nu_{14} + \nu_{18}$	E_{1u}	slabă	
(1669)	$\nu_2 + \nu_4$	A_{2u}	-	
1807	$\nu_{18} + \nu_{19}$	A_{2u}	medie	
1906	$\nu_{11} + \nu_{14}$	A_{2u}	f. slabă	
1964	$\nu_{11} + \nu_{19}$	E_{1u}	medie	
2288	$\nu_{10} + \nu_{17}$	E_{1u}	slabă	
2856	$\nu_9 + \nu_{17}$	E_{1u}	f. slabă	
3045	$\nu_{13} + \nu_{16}$	E_{1u}	puternică	apar separat numai la dispersie mare
3073	$\nu_2 + \nu_{16} + \nu_{18}$	E_{1u}	slabă	
3095	ν_{12}^{CH}	e_{1u}	puternică	

In lucrare se vor identifica absorbțiile caracteristice moleculelor de benzen (C_6H_6) din unele amestecuri de hidrocarburi aromatice, folosind pentru identificarea lor datele prezentate în tabela 1, după Herzberg, pentru benzen pur [27].

3. SPECTROFOTOMETRIE PRIN REFLEXIE DIFUZĂ

3.1. *GENERALITĂȚI*

Mediile abordate prin metoda reflexiei sînt cele opace.

Reflexia acestora poate fi de două feluri, după natura materialului: metalică sau dielectrică. Noi ne vom ocupa de dielectrici. Aici vom avea, de asemenea, două cazuri: suprafețe optice (reflexie regulată, după legile reflexiei) [14] și suprafețe rugoase (reflexie difuză) [28]. In ambele cazuri, însă, la dielectrici (cristale ionice, de exemplu) radiația optică incidentă pătrunde în material înainte de a fi reflectată (există și o componentă, mai puțin importantă, superficială, speculară).

Reflexia difuză, care apare deci ca urmare a penetrării unei părți din fluxul incident de radiații în interiorul probei, este prezentat în Fig.1.

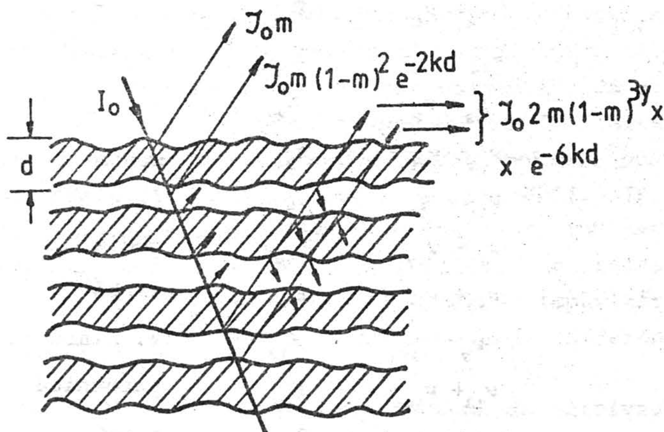


FIG.1

o parte din acest flux este returnată la suprafaţa probei, după absorbţia şi împrăştierile multiple de la marginea particulelor individuale ce compun proba. Atenuarea radiaţiei prin absorbţie în mediu se face conform legii Bouguer - Lambert:

$$I = I_0 \exp(-k\bar{d}) \quad (1)$$

unde: k - coeficientul de absorbţie

$\bar{d}$ - lungimea medie totală (dus intors) a stratului penetrat.

Experimental, modul în care mărimea absorbţiei influenţează reflectanţa, a fost studiat prin determinarea reflectanţei relativ la un standard alb ($BaSO_4$), la probe de $KMnO_4$ pur şi de $K(Mn,Cl)O_4$ - cristale amestec.

Extincţia în substanţele pure creşte cu micşorarea dimensiunilor particolelor (cristalitelor), în timp ce la amestecuri exttincţia descreşte considerabil, în aceleaşi condiţii. Aceste observaţii pot fi înţelese prin luarea în consideraţie a profunzimii de penetraţie a radiaţiei în probă. Adîncimea de penetraţie a radiaţiei este considerabil mai mare în cazul cristalelor mixte decît în cel al cristalelor pure. Descreşterea extincţiei cu micşorarea dimensiunilor particolelor, în probe de cristale mixte, este în acord cu observaţia că substanţele slab absorbante apar mai luminoase cînd sînt mai fin divizate. Reflexia regulată în astfel de substanţe, este foarte mică. Substanţele pure, mai puternic absorbante, prezintă creşterea absorbţiei cu micşorarea dimensiunilor particolelor, datorită faptului că scăderea reflexiei regulate compensează adîncimea sporită de penetrare, astfel încît, chiar pentru particole foarte mici, reflexia regulată nu poate fi neglijată. Dacă se defineşte adîncimea medie de penetrare a luminii, $\bar{d}$, într-un strat absorbant, ca fiind distanţa necesară pentru ca intensitatea să scadă de e ori, se poate defini un "absorbant puternic", o probă pentru care $\bar{d} = 1\backslash k < \lambda$ şi un "absorbant slab", o proba pentru care $\bar{d} = 1/k > \lambda$.

Pentru absorbanţii slabi, $\bar{d}$ este mare şi lumina pătrunde adînc în probă. Astfel, deşi k este mic, radiaţia poate fi mult ab-

sorbită. In cazul absorbanţilor puternici $\bar{d}$ este mic şi o mare parte din radiaţie va fi reflectată regulat, la suprafaţa probei. Aceasta explică rezultatul, paradoxal, potrivit căruia materialele puternic absorbante pot absorbi foarte puţin, pe cînd cele slab absorbante pot absorbi o mare parte din radiaţia incidentă.

Se poate stabili o relaţie care leagă reflectanţa R, a unei probe de tip pulbere cristalină, de mărimea particolelor, de indicele de refracţie al materialului şi de coeficientul absorbţiei optice absolute [29].

Presupunînd că pulberea constă din particole identice, de diametru d, si eventualele neregularităţi sînt mai mici decît λ/2, condiţie îndeplinită de majoritatea pigmenţilor şi mineralelor, relaţia este:

$$R = m \frac{2(1-m)^{y} \exp(-2kd)}{2kd - y \ln(1-m)} + 1 \qquad (2)$$

In relaţia (2), m este coeficientul de reflexie la primul contact cu suprafaţa (vezi Fig.8), y - numărul de reflexii atenuatoare suportate de raza de lumină la trecerea prin probă, k - coeficientul de absorbţie. Pentru valori ale indicelui de refracţie $n < 1,5$, valoarea $y = 2$ este satisfăcătoare, iar pentru $n > 1,5$, pentru y se foloseşte [19] expresia:

$$\frac{(1-m)^{y-1}}{y} = 1/2 + m/4 + m^2/6 + m^3/8 + \ldots \qquad (3)$$

3.2. *APLICAŢII EXPERIMENTALE*

O aplicaţie interesantă a spectroscopiei prin reflexie difuză este atribuirea corectă a benzilor de absorbţie care apar în spectre din UV-VIS pentru solide care nu sînt solubile în solvenţii transparenti uzuali, şi care (în stare solidă) sînt opace chiar la grosimi mici. Metoda constă în obţinerea spectrului prin reflexie difuză pentru pulberea solidă diluată în amestec cu altă pulbere, care nu absoarbe în regiunea spectrală de interes. Ca diluant se foloseşte oxidul de magneziu sau fluorura de litiu, mai bună în

domeniul UV (reflectă cu 10 - 20 % mai mult).

Pulberea solidă se macină cu diluantul, pînă la omogenizare, în așa fel încît extincția finală să fie sub 0,6. Pulberea este presată apoi, pîna cînd se obține o suprafață netedă și omogenă, într-o cavitate adîncă de 1-3 mm, practicată într-un suport solid. Acesta se va plasa în deschiderea sferei integratoare prin care trece fascicolul de măsură al spectrofotometrului (vezi 3.3 Fig.9). In calea fascicolului de referință se va plasa, într-o cavitate asemănătoare, diluantul, ca referință. Pentru sărurile higroscopice acest proces se efectueaza într-o incintă uscată.

Dacă se măsoară spectrul de absorbție al unor compuși cu coeficienți mari de extincție pot aparea, uneori, benzi false, în special în UV. Aceste maxime de absorbție se caracterizează prin aceea că au o extincție de peste 0,8, și nu scad cu diluția. Pe baza acestor caracteristici ele pot fi, însă, ușor eliminate. Maximele de absorbție care se reproduc corect la diverse diluții (în general de la 1:5 pîna la 1:15, în rapoarte de volum), sînt considerate a fi reale. In lucrare se va analiza, sub acest aspect, spectrul iodurii de cadmiu diluate cu fluorură de litiu (sau oxid de magneziu).

In spectrul de reflexie difuză al substanței diluate apar benzi de absorbție la 325 nm, 260 nm și 225 nm. Monocristalele de CdI_2 prezintă benzi de absorbție la 325 și 238 nm [28]. Deci, banda de la 325 nm poate fi atribuită, ușor, cristalului ca un întreg. Cele de la 260 și 225 nm trebuie să aibă o altă origine. Deoarece ele apar și în cazul pulberilor diluate, ele se datorează moleculelor de CdI_2 localizate pe suprafața cristalină, dar nefăcînd parte din volumul rețelei cristaline.

Prin această metodă se pot detecta ușor schimbările de suprafață evidențiate în spectrele de absobție difuză, schimbări ce nu caracterizează solidul respectiv ca întreg.

In cazul în care, lucrînd în regiunea UV a spectrului, mărimea particolelor și lungimea de undă a luminii incidente nu sînt comparabile, nu pot exista corelări între absorbție (extincție) și concentrație.

O altă apicație a metodei este obținerea spectrelor de absorbție pentru complecși ce nu pot exista în soluții. Astfel de complecși, insolubili, sînt halogenurile anhidre ale metalelor de tranziție. In acești complecși, fiecare ion metalic, M^{2+}, este înconjurat, de exemplu octaedric, foarte strîns, de ionii de halogen X^-, formînd complecși de tipul $[MX_6]^{4-}$ [30]. Spectrul apare, în principal, datorită tranzițiilor de cîmp al liganzilor (cristalin), localizate pe ionul metalic.

Analizînd aceste spectre pentru complecși cu ioni de Co^{2+} sau Ni^{2+}, se pot determina parametri Dq și B (intensitatea cîmpului cristalin și, respectiv, unul dintre parametri Racah [20,39]), pentru fiecare. Cunoscînd, din literatură [30], valorile parametrilor B pentru ionii metalici liberi respectivi, se poate calcula raportul β = B(complex)/B(ion liber), care este o măsură a gradului de covalență al legăturilor metal-ligand [31]. Cu cît acest raport este mai mic decît 1, cu atît gradul de covalență este mai mare.

Se vor compara rapoartele obținute pentru complecși anhidri și pentru cei hidratați, de forma $[M6H_2O]^{4-}$, pentru ionii Co^{2+} și Ni^{2+} respectiv, comparînd gradele de covalență ale legăturilor metal-halogen în primul caz și metal-oxigen în cel de-al doilea.

In acest fel se va confirma seria liganzilor în ordinea creșterii lui β: $F^- > H_2O > Cl^- > Br^-$ [31].

3.3. *DISPOZITIVUL EXPERIMENTAL*

Pentru obținerea spectrelor de reflexie difuză, în domeniul 200-800 nm, se va utiliza spectrofotometrul Cary 118, la care a fost adaptată o sfera integratoare. Schema optică a acestui spectrofotometru este prezentată în Fig.2. Radiația optică provenind fie de la lampa L_1 , cu Deuteriu (pentru UV), fie de la L_2 , cu tungsten-halogen (pentru VIS), este focalizată pe fanta de intrare, S_1 , de către oglinzile A și B și lentilele C și D.

După ce trece prin fanta S_1 radiația se reflectă pe oglinda concava E, în al cărei plan focal se află S_1 , ajungînd pe prisma P_1 care are o fața reflectătoare (aluminizată). Radiația dispersată se întoarce la oglinda E, care o focalizează pe fanta interme-

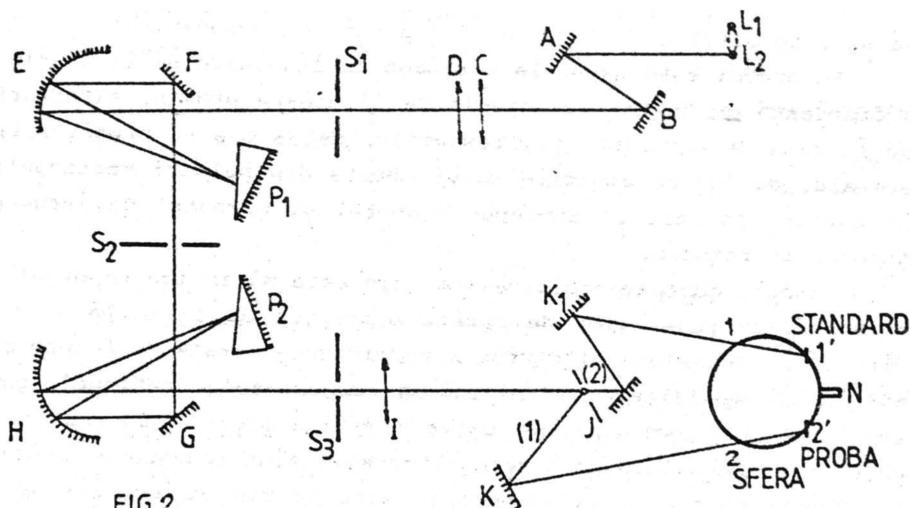


FIG.2

diară S_2. Prisma P_1 este rotită de către mecanismul de selectere a lungimilor de undă astfel încît radiația cu lungimea de undă dorită trece prin fanta S_2 în a doua jumătate a dublumonocromatorului. Radiația împrăștiată în prima jumătate este astfel oprită. Radiația traversează apoi elementele optice similare primei părți, în ordine inversă, așa încît principalele aberații paraxiale ale oglinzilor sferice, E și H, sînt eliminate. Prismele sînt astfel orientate încît dispersiile lor să se adune.

O bandă pasantă foarte îngustă părăsește monocromatorul prin fanta de ieșire S_3 și trecînd prin lentila I cade pe chopperul J (un disc rotitor cu patru sectoare: o oglindă plană, două sectoare opace și unul complet transparent, care se rotește cu frecvența de 25 de Hz. In funcție de poziția chopperului, la un moment dat, fascicolul este fie (1), reflectat de către oglinda toroidală K, fie (2), trecut către oglinda plană, auxiliară, apoi către oglinda toroidală K_1 , sau (3), complet blocată. Oglinzile K și K_1 direcționează razele prin compartimentul cuvelor, către fototubul N prin sferă. Razele sosesc la fototub, alternativ, de la proba și referința, producînd un curent electric în fototub.

Fantele S_1 si S_3 sînt variabile; ele controlează banda pasantă și intensitatea luminii care părăsește monocromatorul.

Fototubul este expus la perioade de iluminare și întuneric cu o frecvență de 50 Hz. Perioadele de iluminare provin, alternativ, de la raza de referință și, respectiv, de la cea de probă. Astfel, semnalul de ieșire al fototubului constă din pulsuri rectangulare de curent, pe care se suprapun zgomotul și curentul de întuneric generat de fototub.

Funcția echipamentului electronic este să indice raportul amplitudinilor pulsurilor de curent provenite de la probă și de la referință. Semnalele electrice alternative generate de fototb sînt mai întîi amplificate (eliminind-se componentele continue, zgomotele) și apoi separate de către discriminatorul sincronizat cu chopperul. Semnalele de curent alternativ sînt redresate, semnalul de curent continuu, de la probă, este trimis la comparator, în timp ce cel de la referința este trimis la generatorul de funcție (integrator).

In acest fel, semnalul final este liniar și proporțional cu raportul semnalelor de referință și al probei (transmisia), sau cu logaritmul acestui raport (extincția).

Tensiunea de ieșire este transmisă la un sistem de display digital și la un înregistrator, printr-un filtru de zgomot [32].

Deoarece în multe cazuri va fi necesar să avem o bună *rezoluție* a măsuratorilor, este necesar să cunoaștem modul în care se poate calcula lărgimea *benzii pasante* S (vezi 1.4). Pentru spectrofotometrul Cary 118, S poate fi calculat [32] după formula:

$$S = D^{-1}(W + 0,005) + M + B \qquad (4)$$

unde W este deschiderea geometrică a fantei (lărgimea ei), în mm, citită pe tamburul fantelor;
D^{-1}, dispersia reciprocă (din graficul prezentat în prospectul aparatului);
M, corecția datorată nepotrivirii curburii fantelor;
B, corecția la limita de difracție.

Termenul 0,005 ține seamă de aberațiile sistemului optic.

Fig.3 prezintă $S=f(\lambda)$ la un raport semnal-zgomot, $S/N = 2000$.

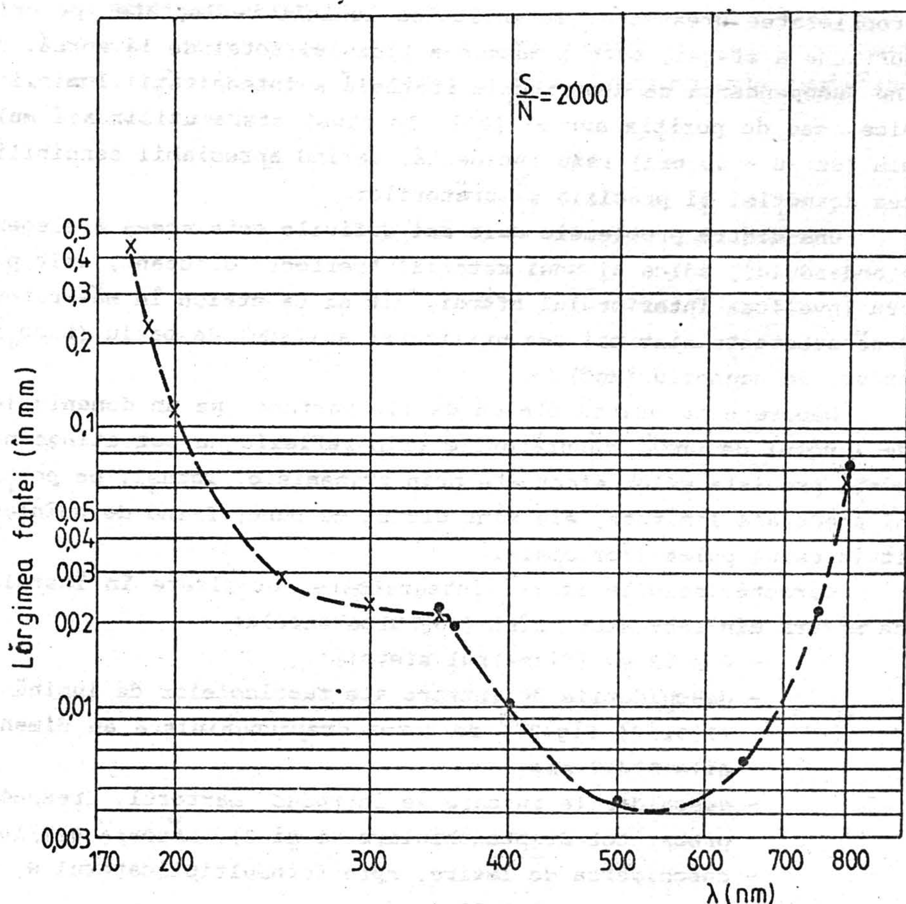


FIG. 3

Sfera Integratoare este un element special care completează aparatura spectrală obișnuită, pentru investigații prin reflexie difuză. Ea este o incintă ai cărei pereți sînt acoperiți cu un ma-

terial care reflectă difuz radiațiile din domeniul lungimilor de undă de interes, cu un coeficient de reflexie superior lui 0.98.

Utilitatea folosirii sferei integratoare este conținută în proprietatea următoare: intensitatea luminii reflectate, pe orice porțiune a sferei, este o măsură a fluxului total de la sursă, fiind independentă de distribuția spațială a intensității luminii emise, sau de poziția sursei [28]. In plus, sfera utilizează multiplu (de 20 - 40 ori) raza incidentă, mărind apreciabil sensibilitatea detecției și precizia măsurătorilor.

Una dintre problemele cele mai dificile este aceea a alegerii standardului, adică al unui material "perfect" difuzant, atît pentru învelirea interiorului sferei, cît și ca etalon în măsuratori. Două substanțe sînt mai des utilizate: sulfatul de bariu ($BaSO_4$) și oxidul de magneziu (MgO).

Deoarece nu există etalon de alb perfect, pe un domeniu larg de lungimi de undă, măsurătorile prin reflexie nu pot atinge niciodată precizia celor efectuate prin transmisie. Totuși, pe porțiuni spectrale limitate, ele sînt destul de bune, fiind de neînlocuit în cazul pulberilor opace.

Caracteristicile sferei integratoare, utilizate în instalația de măsură din laborator, sînt [33] urmatoarele:

- Φ = 92 mm (diametrul sferei);
- deschiderile de intrare ale fascicolelor de lumină (1'si 2', Fig.2), de formă dreptunghiulară au dimensiunile 11/17 mm;
- deschiderile în care se introduc martorul, respectiv proba, tot dreptunghiulare (1 și 2), măsoară 6,5/16,5 mm
- deschiderea de iesire, spre fotomultiplicatorul N, circulară, are Φ = 22 mm.

Toate deschiderile împreună, reprezintă 3,6 % din aria interioară a sferei (226 cm^2). Cu cît aria deschiderilor e mai mică, față de aria totală a sferei, cu atît sfera asigură măsurători mai precise. O proporție de 6 -8 % a deschiderilor e satisfăcătoare.

Studiile spectrofotometrice se vor efecta prin metoda comparației, deoarece erorile introduse sînt mai mici decît în cazul

utilizării metodei substituției [28].

In metoda comparației proba și etalonul constituie, simultan, părți ale peretelui sferei, în timpul măsurătorilor; într-o sferă ideală ele sînt egal iluminate.

In metoda substituției, *standardul* și *mostra* se așează succesiv în fascicol, măsurîndu-se, de fiecare dată, intensitatea radiației și făcînd apoi raportul lor.

4. SPECTROSCOPIE PRIN ABSORBȚIE ATOMICĂ

4.1. *GENERALITĂȚI*

Absorbția atomică reprezintă o metodă relativ nouă în domeniul spectroscopiei analitice [4]. Ea s-a realizat prin înlăturarea principalului defect al flacării ca sursă spectrală (capacitatea foarte mică de excitare a atomilor), prin folosirea acesteia drept mediu de absorbție. In acest fel, în loc de a utiliza fracția excitată a atomilor mostrei (10^{-4} din total, în mod uzual), cum se întîmplă în emisie, recurgînd la analiza prin absorbție, se utilizează practic toți atomii probei din flacără, deci de cel puțin 10^4 ori mai mulți, ceea ce dă eficiență metodei.

Metoda spectrală a absorbției atomice este deosebit de eficientă întrucît păstrează toate calitațile flăcării (constanța, realizare ușoară a etaloanelor și a introducerii probelor, etc.) și este mult mai sensibilă.

Probele nevolatile sau nedisociabile la temperatra flacării nu pot fi însă analizate nici în acest caz; dar acestea sînt relativ reduse ca număr. Pentru extinderea metodei se utilizează flăcări mai calde, cum este cea cu NO_2-O_2 sau cuptoare de grafit în atmosfera inertă, care au o capacitate de disociere mult mai mare decît o flacără uzuală, aer-acetilenă, de exemplu.

Deosebirile dintre absorbția obișnuită utilizată în cazul soluțiilor și solidelor, și cea atomică, nu sînt decît de ordin practic. Așa cum pentru a pune în evidență conturul unei benzi de absorbție lucrăm cu fascicole monocromatice de radiații de lărgime spectrală mult mai mică decît lărgimea benzii de măsurat (de cel puțin 10 ori mai mică), în cazul absorbției atomice situația este principial aceeași numai că "banda" de măsurat este o linie spectrală, totdeauna extrem de îngustă față de o banda obișnuită, moleculară. Pentru a pune în evidență conturul acestei linii trebuie să dispunem de fascicole incidente cu lărgimi foarte mici, de ordinul 10^{-3}- 10^{-4} Å. Asemenea fascicole se pot obține cu monocromatoare de foarte mare putere de rezoluție (peste 500 000) și dispersie lineară reciprocă corespunzătoare (<1 Å/mm).

O altă cale, cea mai răspîndită de fapt, este cea prin care se utilizează un monocromator uzual și lămpi spectrale cu catod cavitar, conținînd vapori ai elementelor pe care vrem să le analizăm, la presiune joasă, practic linii cu lărgimi de ordinul celor amintite mai sus, sau mai înguste.

Montajul tipic pentru absorbția atomică, relativ simplu, este prezentat în figura (1).

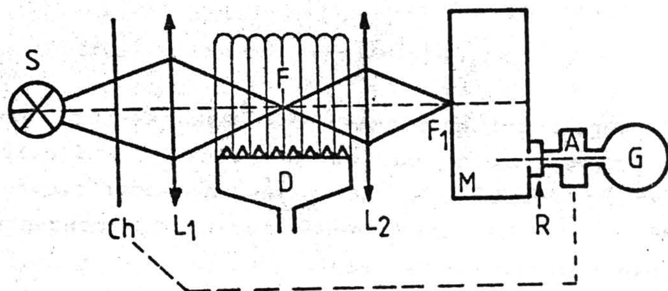


FIG.1

Radiația monocromatică provenind de la sursa spectrală S, este focalizată pe flacăra F, fixată pe un arzător special, D, care asigură o trecere prin spațiul flăcării de cca. 10 cm. Intre L_1 și flacără se interpune un chopper, Ch, acordat pe frecvența amplificatorului A. Flacăra în care se introduce proba de analizat joacă aici rolul cuvei din spectrofotometrele obișnuite. O parte din radiația la rezonanță este absorbită, proporțional cu cantitateaatomilor absorbanți.

Lentila L_2 focalizează fascicolul primar, ca și pe cel dat de flacără, pe fanta de intrare a monocromatorului și cade pe [redacted] fotomultiplicatorul R, care îl transformă în semnal electric. Semnalul amplificat acționează un galvanometru înregistrator, G.

In cazul utilizării metodei clasice de măsurare a absorbției (cu aparat spectral de mare rezoluție), se înregistrează spectrul pe un domeniu îngust, în cazul în care nu am introdus mostra în

flacără, obținîndu-se $I_0(\nu)$. Se introduce apoi mostra de analizat în flacără în mod obișnuit, prin pulverizarea soluției corespunzătoare, și se înregistrează din nou spectrul, pe același domeniu spectral, obținînd profilul liniei spectrale $I(\nu)$. Logaritmarea raportului $I_0(\nu)/I(\nu)$ reprezentat la toate ν din intervalul spectral măsurat, împărțit la mărimea (d) a drumului optic de absorbție în flacără, dă conturul liniei de absorbție $K(\nu)$.

$$K(\nu) = \frac{\log(I_0/I)}{d} \tag{1}$$

Aria suprafeței cuprinsă între curba $K(\nu)$ și axa absciselor este proporțională cu concentrația în flacără a atomilor analizați. Această arie este o măsură a coeficientului integral de absorbție $\int_o K_\nu d\nu$ care este legat de concentrația atomilor absorbanți prin relația, [10]:

$$\int_o^\infty K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_k f_{ki} \left(1 - \frac{g_k}{g_i} \frac{N_i}{N_k}\right) \tag{2}$$

unde f_{ki} este tăria oscilatorului pentru linia de absorbție, N_k și N_i - populațiile nivelelor inferior și respectiv superior între care are loc tranziția, g_i și g_j ponderile statistice ale nivelelor corespunzătoare.

In condițiile excitării termice, la temperaturi ce nu depășesc cîteva mii de grade, mărimea $g_k N_i / g_i N_k$, răspunzătoare de "absorbția negativă", nu depășește o fracțiune de procent, așa că poate fi neglijată (practic toți atomii se găsesc pe starea fundamentală), întrucît absorbția atomică se observă mai ales la liniile de rezonanță. In acest caz relația (2) capătă forma:

$$\int_o^\infty K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_k f_{ki} \sim 0,026\ N_k f_{ki} \tag{3}$$

Prin simplitatea ei, această relație ar permite determinarea imediată a concentrației atomilor absorbanți. Din nefericire, nu pot fi realizate măsurători foarte precise ale coeficientului

integral de absorbtie pentru linii înguste [4].

Un alt mod de a obține concentrația N, din măsurători de absorbție, este determinarea coeficientului K_0 la centrul liniei de absorbție. Aceasta poate fi scrisă [10] ca:

$$K_0 = b \frac{2}{\Delta\lambda} \int K d\nu \qquad (4)$$

unde b este un coeficient ce depinde slab de procesul de lărgire al liniei spectrale, luînd valori între 0,318 - 0,467. Ținînd seamă de expresia (3) putem scrie:

$$K_0 = b \frac{2}{\Delta\nu} K\ N \qquad (5)$$

unde $K \simeq 0,026 f_{ki}$ este caracteristic tranziției atomice respective.

Relația (5) poate fi folosită pentru determinări experimentale, K_0 fiind determinat din spectru, utilizînd relația (1). Mai operativ, se poate lucra cu etaloane de concentrație, mersul analitic fiind cel obișnuit [4].

Faptul că la temperatura flăcării atomii se găsesc practic în starea fundamentală (Ni/N fiind $< 10^{-4}$) conferă metodei de absorbție superioritate netă, în ceea ce privește sensibilitatea, față de metoda emisiei, pentru analize spectrochimice la atomi.

Această superioritate se poate observa cantitativ din tabela în care sînt date rapoartele N/N_1 pentru două temperaturi diferite, pentru cîteva specii chimice.

In acest sens, se poate da exemplul liniei de rezonanță a zincului, care nu apare în emisie, în flacără, în timp ce în absorbție, sensibilitatea este cam aceeași cu cea a emisiei solidului, ceeace provine din faptul că în metoda absorbției nu se produce excitarea de către flacără a nivelului superior al tranziției, ci ea se face prin excitarea cu radiația primară, de la sursă. Acesta este un al doilea factor ce conferă absorbției atomice o foarte mare sensibilitate. Absorbția e independentă de temperatura flacării (dacă moleculele probei sînt toate disociate și atomii liberi nu intră în combinații moleculare), în timp ce

intensitateea emisiei e puternic dependentă de temperatură (la echilibru termic : $N_1/N_0 = g_1/g_0 . \exp(-E_1'/kT)$).

Pentru cazul particular al liniilor de rezonanță, semilărgimea liniei e independentă de N, dacă acesta nu este prea mare. Cînd N crește, experiența arată că și $\Delta\nu$ crește, rezultînd, de aici, o neproporționalitate între K și N. Rezultă că reprezentarea $\log I_0/I = f(N)$ - *curba de dozare* nu mai este o dreaptă ci prezintă o ușoară curbură către axa absciselor.

Analiza se poate face și pentru alte linii decît cele de rezonanță, în special la concentratii mari, unde fenomenele de re-absorbție pot deveni supărătoare cu liniile de rezonanță. In acest caz însă, sensibilitatea e mult mai mică, dar curba de dozare este o dreaptă.

TABELA

Speciile chimice	Lungimea de undă (Å)	g_i/g_0	Energia de excitare(eV)	N_1/N_0 T=299K	N_1/N_0 T=300K
Na	5890,0	2	2,104	$0,99\ 10^{-5}$	$5,83\ 10^{-4}$
Ba	5535,6	3	2,239	$6,83\ 10^{-6}$	$5,19\ 10^{-4}$
Sr	4607,3	3	2,690	$4,99\ 10^{-7}$	$9,07\ 10^{-5}$
V	4379,2	-	3,131	$6,87\ 10^{-9}$	$2,73\ 10^{-6}$
Ca	4226,7	3	2,932	$1,22\ 10^{-7}$	$3,55\ 10^{-5}$
Fe	3719,9	-	3,332	$2,26\ 10^{-5}$	$1,31\ 10^{-6}$
Co	3526,9	-	3,514	$6.03\ 10^{-10}$	$5,09\ 10^{-7}$
Ag	3382,9	1	3,664	$5,85\ 10^{-10}$	$6,99\ 10^{-7}$
Cu	3247,5	2	3,817	$4,82\ 10^{-10}$	$6,65\ 10^{-7}$
Mg	2852,1	3	4,346	$3,35\ 10^{-11}$	$1,50\ 10^{-7}$
Pb	2833,1	3	4,375	$2,83\ 10^{-11}$	$1,34\ 10^{-7}$
Au	2675,9	1	4,632	$2,12\ 10^{-12}$	$1,65\ 10^{-8}$
Zn	2138,6	3	5,795	$7,45\ 10^{-15}$	$5,50\ 10^{-10}$

IV. SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ

1. STRUCTURI MOLECULARE

1.1. *CONSIDERAȚII GENERALE*

Spectrele din regiunea infraroșu (IR), ale moleculelor, se datorează mișcărilor de rotație și de vibrație ale acestora. Deoarece cuantele de rotație sînt foarte mici, ele pot fi detectate ca atare (rotație pură) numai cu aparate ce pot măsura în domeniul infraroșu îndepărtat sau, dacă apar ca structură fină a nivelelor de vibrație, cu aparate IR uzuale.

Din spectrul de absorbție IR se pot obține informații importante privind structura (compoziția și simetria) moleculei. El este, deci, o caracteristică a substanței. Introducerea oricărei impurități duce la modificarea spectrului astfel că prin compararea cu spectre etalon putem verifica gradul de puritate al substanțelor folosite și identifica substanțele impurificatoare.

Frecvențele care apar în spectru corespund unei vibrații normale, multiplilor acesteia, sau combinațiilor de vibrații normale. O vibrație normală este o mișcare de oscilație armonică a tuturor atomilor moleculei, cu aceeași frecvență, în fază, după anumite direcții, cu amplitudini diverse.

Direcțiile de vibrație pot fi în lungul legăturii sau perpendicular pe ea, în planul moleculei sau perpendicular pe acest plan.

Vibrațiile se clasifică, astfel, în vibrații de alungire, sau întindere și vibrații de deformare:

- încovoiere
- forfecare
- legănare
- clătinare
- torsionare

Aceste tipuri de vibrații sînt exemplificate în tabela 1.

Prin compararea spectrelor unui număr mare de compuși organici, s-a observat că prezența anumitor tipuri de legături (de exem-

plu O-H, N-H, C-H, C-H, C=C, C=C) în molecule diferite, provoacă apariția constantă a unor benzi de absorbție în IR, care se modifică puțin de la un compus la altul. Aceste frecvențe sînt numite *frecvențe de grup*, iar grupările respective sînt denumite *cromofori*.

Frecvențele de grup sînt frecvențele de vibrație ale unei molecule ca un întreg, dar în care predomină o singură forță elastică corespunzătoare unei grupări cromofore.

Exemplul vibrațiilor moleculei HCN permite o definire clară a noțiunilor de frecvență de grup, de vibrație de alungire (valență) și vibrație de deformație (fig.1).

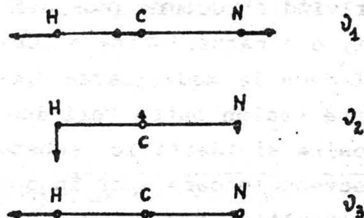


Fig.1

Se observă că modul ν_1 este o vibrație de alungire (valență), modul ν_2 este o vibrație de deformare, iar modul ν_3 corespunde unei vibrații a atomului de hidrogen față de grupul CN care este, practic, imobil. In acest caz se poate considera că vibrația normală ν_3 este localizată în legătura C-H și este determinată de constanta de forță și masa redusă a celor doi atomi.

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (1)$$

Diferențele ce apar la trecerea de la o moleculă la alta, pentru frecvența unei anumite grupări, se datoresc unor influențe mecanice (care nu modifică constanta de forță) sau a unor influențe electronice (care pot influența forma și frecvența vibrațiilor numai prin modificări ale constantelor de forță individuale, datorate unor modificări ale densității de electroni).

In multe cazuri noțiunea de frecvență de grup își pierde sensul. O cauză principală este cuplajul dintre vibrațiile legăturilor adiacente, în cazul în care ele au aceeași simetrie.

Frecvența de grup a legăturilor simple X-Y este dependentă de masa atomilor constituenți și este maximă pentru legăturile X-H (X-un halogen), C-H, fiind - 3000 cm^{-1}. Legăturile C-C, C-O, C-N, absorb în regiunea de frecvență mijlocie, 700 cm^{-1}- 1500cm^{-1}.

Constanta de forță a legăturilor duble X=Y este aproximativ dublă față de cea a legăturilor covalente simple. In consecință frecvențele vibrațiilor de valență ale legăturilor C=C, C=O, N=O, sînt cuprinse între 1500 cm^{-1} și 2000 cm^{-1}.

In legăturile triple X≡Y, constanta de forță are o valoare de aproximativ trei ori mai mare decît constanta de forță a legăturilor simple X-Y; astfel, legăturile C≡C, C≡N, absorb între 2000 și 2300 cm^{-1}.

Vibrațiile de deformație au frecvențe mai mici decît cele de valență, avînd constantele de forță mai mici. Astfel benzile corespunzătoare C-H de deformație, apar în regiunea 650-1650 cm^{-1}, suprapunîndu-se uneori peste vibrațiile de valență X-Y.

Un alt tip de frecvențe caracteristice corespunde vibrațiilor de schelet; de exemplu în cazul benzenului toți cei 6 atomi de carbon contribuie la anumite moduri de vibrație care nu sunt localizate într-o legătură (aceste vibrații sunt inactive în IR). Substituenții la nucleul aromatic nu modifică esențial frecvențele de schelet.

Aplicație experimentală

Cu ajutorul spectrofotometrului Specord 71 IR descris în lucrarea III -2, Spectrofotometria în IR, se vor înregistra spectrele benzenului, toluenului, cloroformului și tetraclorurii de carbon.

Pentru benzen și toluen se vor pune în evidență frecvențele caracteristice pentru vibrațiile :

de întindere, C-H
de deformație, C-H
de valență, C-C
de schelet

și se va remarca deplasarea foarte slabă a frecvențelor cînd se trece de la benzen la toluen ($C_6H_5-CH_3$).

Se vor studia spectrele cloroformului ($CHCl_3$) și tetraclorurii de carbon (CCl_4) și se vor pune în evidență frecvențele caracteristice C-Cl, CCl_3 la ambii compuși.

Tabela 1

Denumirea și schema diverselor tipuri de vibrații

Denumirea (lb. română)	(lb. engleză)	Simbol	Schema vibrației
Vibrații de alungire sim. și antisim.	Stretching vibration	st	
Vibrații de încovoiere	Bending vibration	b	
Vibrații de forfecare	Scissor vibration	s	
Vibrații de clătinare	Wagging vibration	w	
Vibrații de legănare	Rocking vibration	r	
Vibrații de torsionare (de răsucire)	Twisting vibration	t	
Vibrații de respirație	Breathing vibration	br	

Tabela 2

Spectrul I.R al benzenului comparativ cu frecvențele obținute la toluen

Atribuirea	$\nu(cm^{-1})\ C_6H_6$	Intensitatea	$\nu(cm^{-1})\ C_6H_5CH_3$
$\nu_4(H_\perp)$	671	intensă	697
$\nu_{17}-\nu_{20}$	793	slabă	
$\nu_{14}(H_\parallel)$	1037	intensă	
$\nu_7-\nu_{20}$	1143	slabă	
$\nu_{11}-\nu_{20}$	1240	slabă	
$\nu_{13}(CC)$	1485	intensă	1499,1500
$\nu_{14}+\nu_{18}$	1617	slabă	1610

Tabela 2 (continuare)

$\nu_{18}+\nu_{19}$	1807	medie	
$\nu_{11}+\nu_{19}$	1964	medie	
$\nu_{10}+\nu_{17}$	2288	slabă	
			2867,2917 frecvenţe ale vibraţiilor de alungire C-H din CH_3
$\nu_{19}+\nu_{16}$	3045	intensă	3031
$\nu_{2}+\nu_{16}+\nu_{18}$	3073	slabă	3066
ν_{12}(C-H)	3099	intensă	3088

Tabela 3

Frecvenţe fundamentale ale $CHCl_3$ comparativ cu frecvenţele CCl_4

Atribuirea	$\nu(cm^{-1})$ $CHCl_3$	$\nu(cm^{-1})$ CCl_4
$\nu_6(CCl_3)$	260	
$\nu_3(CCl_3)$	364	
ν_2(CCl)	667	635
ν_5(CCl)	760	768,797,982
		1006,1008,1107
ν_4	1206	1217,1253
		1529,1546,1575
ν_1(CH)	3033	

2. SPECTROSCOPIE ELECTRONICĂ DE VIBRAȚIE

2.1. *GENERALITĂȚI*

Cînd se studiază spectrele diferitelor tipuri de descărcări electrice sau flăcări, se găsesc pe lîngă spectrele de linii, caracteristice atomilor (ionilor), și spectre de tip diferit, aparținînd gazelor moleculare. Cu o dispersie mică a aparatului, spectrele se văd ca domenii continue (benzi), mai mult sau mai puțin largi. In acest caz vorbim de *spectre de benzi*. In emisie, benzile moleculare și liniile atomice apar împreună, amestecate. In absorbție, (în cazul montajelor uzuale), la trimiterea prin gaz a unei radiații cu spectrul continuu, apar numai benzile.

Benzile au, de obicei, la un capăt, o margine netă, care se numește *cap de bandă*, unde intensitatea scade repede la zero, în timp ce în celalalt capăt intensitatea scade lent.

Aranjarea benzilor într-un spectru molecular nu arată ca o serie Rydberg, ca în cazul spectrelor atomice. In majoritatea cazurilor spectrele moleculare constau din serii de benzi a căror separare se modifica încet și care se numesc *progresii*.

2.2. *CONSIDERAȚII TEORETICE*

Pentru a afla energiile stărilor unei molecule biatomice trebuie rezolvată ecuația Schrődiger, mai precis ecuația părții ei radiale [18,19,27]. Aici apare și energia potențială. Dependența energiei potențiale de distanța dintre nuclee este esențială pentru rezolvarea problemei. In figura 1 este desenată, cu linie continuă, curba potențială reală a unei molecule în starea fundamentală.

Modelul molecular cel mai simplu este cel al *oscilatorului armonic*. In acest caz energia potentială este o funcție simplă de distanța dintre nuclee, r:

$$U(r) = \frac{1}{2} k(r-r_e)^2$$

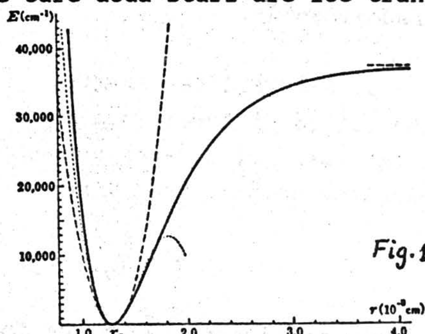
care este o parabolă, reprezentată cu linioare în fig. 1. In această aproximație energia stărilor de vibrație moleculară este:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_v$$

iar termenii spectrali corespunzători :

$$G_v = \frac{E_v}{hc} = \nu_v(v + \frac{1}{2})$$

unde ν_v este frecvența de vibrație, iar v este numărul cuantic de vibrație. Termenii spectrali sînt echidistanți, iar regula de selecție este $\Delta v = \pm 1$, astfel încît spectrul va fi format dintr-o singură linie, indiferent între care două stări are loc tranziția.



O aproximație mai bună face apel la oscilatorul anarmonic. In modelul oscilatorului anarmonic s-au încercat mai multe funcții, pentru energia potențială, cum ar fi cea cu $(r - r_e)^3$, reprezentată cu puncte în figura 1, dar cea mai bună este *funcția lui Morse*,

$$U(r) = E_e + D_e[1 - e^{-\beta(r/r_e - 1)}]^2 \qquad (4)$$

unde E_e este energia electronilor cu nucleele fixe, iar β și D_e sînt constante pozitive ce trebuie să fie determinate. Semnificația constantei D_e este de energie totală de disociere a moleculei, măsurată de la minimul curbei potențiale.

Rezolvînd ecuația radială, în cazul anarmonic, se obțin nivelele noi de vibrație:

$$E_v = h\nu_v(v + \frac{1}{2}) - \frac{h^2\nu_v^2}{4\ De}(v + \frac{1}{2})^2 \qquad (5)$$

iar de aici termenii spectrali de vibrație, mai apropiați de realitate:

$$G_v = \frac{E_v}{hc} = \nu_v(v + \frac{1}{2}) - \kappa\nu_v(v + \frac{1}{2})^2 \qquad (6)$$

unde κ se numește *constanta de anarmonicitate.*

Deci, în acest caz, nivelele de vibrație nu sînt echidistante, ci se înghesuie pe măsură ce crește v (Fig.2), iar regula de selecție se modifică și ea, devenind, $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ (Cu probabilități de tranziție tot mai mici, pe măsură ce crește Δv, $\Delta v = \pm 1$ fiind predominantă).

2.3. *SPECTRUL DE VIBRAȚIE*

Spectrul va fi format din linii care se răresc cînd mergem spre energii mari și a căror intensitate scade cu creșterea lui Δv. Numărul de undă al unei linii va fi dat de:

$$\nu = G_{v'} - G_{v''} \qquad (7)$$

Liniile cele mai intense apar, ca înainte, datorită tranzițiilor $\Delta v = \pm 1$, și care se pot scrie sub forma:

$$\nu = G_{v+1} - G_v = \Delta_1 G_{v+1,v} =$$

$$= \nu_v(v + 1 + \frac{1}{2}) - \kappa\nu_v(v + 1 + \frac{1}{2})^2 - \nu_v(v + \frac{1}{2}) + \kappa\,\nu_v(v + \frac{1}{2})^2 =$$

$$= \nu_v[1 - 2\kappa(v + 1)] \qquad (8)$$

Concretizînd, tranzițiile $v=0 \longrightarrow v=1$, $v=1 \longrightarrow v=2$, etc., vor fi date de expresiile:

$$0 \longrightarrow 1 \qquad \nu_v(1 - 2\kappa)$$
$$1 \longrightarrow 2 \qquad \nu_v(1 - 4\kappa)$$
$$2 \longrightarrow 3 \qquad \nu_v(1 - 6\kappa)$$
$$3 \longrightarrow 4 \qquad \nu_v(1 - 8\kappa)$$

Deci, frecvențele liniilor scad liniar cu v, panta fiind $(-2\kappa\nu_v)$. In realitate există o nelinearitate care se manifestă însă numai la v mari.

Diferența de ordinul doi între termenii de vibrație este:

$$\Delta_2 G = \Delta_1 G_{v+1,v} - \Delta_1 G_{v,v-1} =$$

$$= \nu_v[i-2\kappa(v+1)] - \nu_v[1-2\kappa v] = \qquad (9)$$

$$= -2\kappa\nu_v = ct.$$

Aceasta este o măsura a anarmonicitații vibrației și se deduce din datele experimentale.

Frecventa corespunzătoare tranziției de pe primul nivel excitat de vibrație, pe nivelul fundamental, se obține cu (8) pentru v = 0:

$$\nu(1) = \nu_v(1-2\kappa) = \nu_v - 2\kappa\nu_v \qquad (10)$$

Din relațiile (9) și (10) se pot calcula ν_v și κ:

$$\nu_v = \nu(1) + |\Delta_2 G| \qquad (11)$$

$$\kappa = \frac{|\Delta_2 G|}{2\nu_v} \qquad (12)$$

2.4. *DISOCIEREA MOLECULEI*

Din constanta de anarmonicitate se poate deduce valoarea energiei de disociere. Relațiile (5) și (6) dau:

$$\kappa = \frac{2\nu_v}{4D_e} \quad \text{sau} \quad D_e = \frac{h\nu_v}{4\kappa} \qquad (13)$$

In realitate nu interesează D_e ci D_0 (vezi Fig.2), pentru că molecula neexcitată se află pe cel mai scăzut nivel de vibrație (v = 0), care nu coincide cu groapa de potențial.

$$D_e = D_0 + G(0) \qquad (14)$$

$$D_0 = D_e - G(0) = D_e - \frac{1}{2}\nu_v\left(1 - \frac{1}{2}\kappa\right) \qquad (15)$$

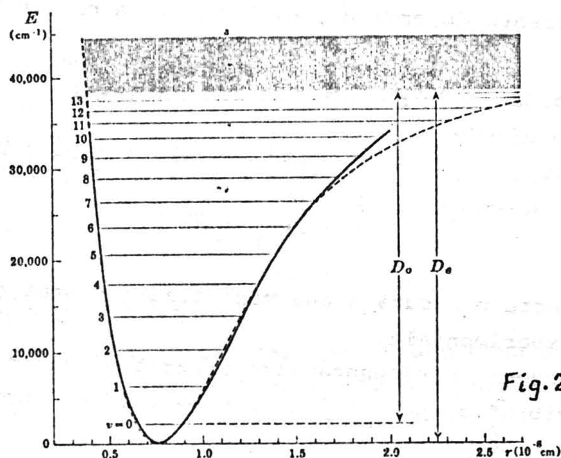


Fig.2

Diferența dintre D_e și D_0 este foarte mică, astfel încît se poate calcula D_0 , aproximativ, din formula (13) sau, riguros, cu formula (15).

Disocierea se produce cînd diferența între componentele spectrale vecine se anulează ($\Delta_1 G = 0$). Relația (8) scrisă pentru $v + \frac{1}{2}$ dă:

$$\Delta_1 G = \nu_v - 2\kappa\nu_v\left(v + \frac{1}{2} \right) = 0$$

sau,

$$V_{max} = v_D = \frac{1}{2\,\kappa} - \frac{1}{2} \qquad (16)$$

2.5. *STRUCTURA VIBRAȚIONALĂ A TRANZIȚIILOR ELECTRONICE*

Paragrafele 2, 3, 4 se referă strict la spectrele de vibrație pură ale moleculelor, care apar în domeniul spectral IR. In cadrul acestei lucrări se vor înregistra și prelucra spectre din UV, care sînt datorate interacției dintre stările electronice și cele de vibrație. Adică, vom ține seamă ca energiile electronice ale moleculelor se modifică după valorile lui r, distanța dintre nuclee.

In general, un termen spectral poate fi scris ca o sumă de termeni: electronic, de vibrație și de rotație:

$$T = T_e + G_v + F_J \tag{17}$$

Neglijînd rotația (pentru că aparatul spectral folosit are o rezoluție insuficientă pentru a o pune în evidență), se găsește că numărul de undă al unei tranziții este:

$$\nu = T'_e - T''_e + G(v') - G(v'') =$$

$$= \nu_e + \nu'_v \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \kappa' \nu'_v \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 -$$

$$- \nu''_v \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \kappa'' \nu''_v \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 =$$

$$= \left(\nu_e + \frac{\nu'_v}{2} - \frac{\kappa'\nu'_v}{4} - \frac{\nu''_v}{2} + \frac{\kappa''\nu''_v}{4} \right) + \tag{18}$$

$$+ [v' (\nu'_v - \kappa' \nu'_v) - (\kappa' \nu'_v) v'^2] -$$

$$- [v'' (\nu''_v - \kappa'' \nu''_v) - (\kappa'' \nu''_v) v''^2] =$$

$$= \nu_{oo} + (a' v' - b' v'^2) - (a'' v'' - b'' v''^2)$$

unde ν_{oo}, a', b', a", b" sînt niște constante iar v' și v" pot lua orice valoare 0,1,2,3..., deoarece orice tranziție între nivelele de vibrație, a două nivele electronice distincte, este posibilă (permisă).

In figura 3 este arătat spectrul de emisie de benzi al moleculei PN și indicate cîteva progresii (reprezentate pe liniile v' = 0, v' = 1, etc.). Liniile întrerupte indică benzi neobservate.

La o reprezentare a spectrului, în funcție de numărul de undă, se observă o coincidența exactă între pozițiile relative ale benzilor din diferite progresii , astfel încît numerele de undă ale

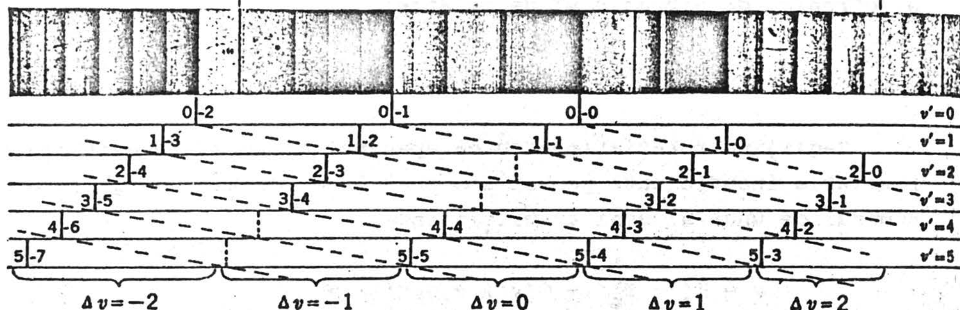


Fig.3

benzilor pot fi reprezentate de formula :

$$\nu = \nu_{v'} - (a'' v'' - b'' v''^2) \qquad (19)$$

unde $\nu_{v'}$, a" și b" sînt constante pozitive (b" << a") iar v" este un număr întreg care ia valorile 0,1,2,.... Dacă b" = 0 și b" << a" ecuația dă descreșterea, graduală, observată în separarea benzilor. Se aleg constantele astfel încît pentru banda cu cel mai mare număr de undă (v" = 0), $\nu = \nu_{v'}$. De exemplu , pentru progresia a doua din spectrul PN,

$$\nu = 40786{,}8 - (1329{,}38\ v' - 6{,}98\ v''^2) \qquad (20)$$

Tabela 1 arată concordanța între numerele de undă observate și cele obținute cu această formulă. Menționăm că printr-o deplasare potrivită, toate seriile de benzi pot fi făcute să coincidă exact, adică în (19) a" și b" au aceeași valoare pentru toate progresiile și numai $\nu_{v'}$ este diferit.

Progresiile prezentate deja, pentru care separarea benzilor descrește spre lungimi de undă mari, se numesc *progresii în* v".

Dacă luăm prima bandă ($\nu_{v'}$) din fiecare progresie v",obținem o nouă progresie , dar cu alte constante. Acum, separarea benzilor scade spre lungimi de undă mici. Ele pot fi reprezentate de:

$$\nu_{v'} = \nu_{oo} + (a' v' - b' v'^2) \qquad (21)$$

unde $v' = 0, 1, 2, \ldots$, iar ν_{oo}, a' și b' sînt constante pozitive. Tabela 2 arată concordanța, în cazul *progresiei în* v'. Progresiile în v' sînt indicate în figura 3 cu linii întrerupte, înclinate.

Tabela 1

Progresie în v'' din spectrul PN

($v' = 1$)

v''	obs.	calc.
0	40786,2	40786,8
1	39467,2	39464,4
2	38155,5	38156,5
3	36861,3	36861,5

Tabela 2

Progresie în v' din spectrul PN

($v'' = 0$)

v'	obs.	calc.
0	39699,1	39699,0
1	40786,8	40786,6
2	41858,9	41859,6
3	42919,0	42918,2
4	43962,0	43962,2
5	44961,3	44991,8
6	46007,3	46006,8
7	47005,6	47007,4

Dacă înlocuim $\nu_{v'}$ din (21) în (19) obținem:

$$\nu = \nu_{oo} + (a' v' - b' v'^2) - (a'' v'' - b'' v''^2) \qquad (22)$$

Această formulă reprezintă toate benzile . Pentru $v' = 0$ și $v'' = 0$ avem $\nu = \nu_{oo}$, numărul de undă al primei benzi, din prima serie, banda 0-0, care adesea este cea mai intensă bandă din sistem. Am obținut, empiric, relația (18). Deci a' are semnificația de cuantă vibrațională a nivelului v', iar b' de termen de anarmonicitate. Analog a'' și b''. Pentru molecula PN :

$\nu_{oo} = 39699,0$ $\qquad a' = 1094,80$ $\qquad b' = 7,25$

$\qquad a'' = 1329,38$ $\qquad b'' = 6,98$

Numerele de undă ale benzilor dintr-un sistem se aranjează

curent în aşa numitul *Tabel al lui Deslandres* (sau schema capetelor de benzi), (vorbim de capete de benzi deoarece vibraţia e însoţită de rotaţie, care formează coada acestora), în care benzile fiecărei progresii în v′ sînt puse într-o linie orizontală. Tabela 3 prezintă schema Deslandres pentru benzile moleculei PN. In tabelă apar şi diferenţele între numerele de undă ale benzilor. Trebuie remarcat că aceste diferenţe sînt aproape constante atît pe orizontală cît şi pe verticală.

In spectrograma din figura 3 anumite benzi, ale diferitelor progresii, formează grupări caracteristice de benzi (indicate prin acolade). Se vede şi în schema Deslandres că benzile unei asemenea grupări se situează paralel cu diagonala din stînga-sus spre colţul dreapta-jos. Aceste grupări se numesc *secvenţe.* Pentru benzile aflate chiar pe diagonala v′ = v", ele includ banda 0-0. Se constată că în multe cazuri (C_2, CN, etc.) benzile dintr-o secvenţă apar împreună. Dacă constantele a′ şi a" din (22) nu diferă prea mult, adică cuantele de vibraţie în stările superioară şi inferioară au aproape aceeaşi mărime, benzile care apar pe diagonale în schema Deslandres, sînt secvenţe. Motivul pentru formarea secvenţelor se vede din figura 4, care se aplică moleculei PN. Secvenţele sînt indicate prin acolade. Este evident, din figura 4, că benzile unei secvenţe apar împreună, cu atît mai apropiate, cu cît cuantele vibraţionale ale stărilor superioară şi inferioară sînt mai apropiate, ca valoare. Sistemele de benzi ale C_2 , CN şi N_2 sînt exemple de secvenţe cu grade diferite de compactizare.

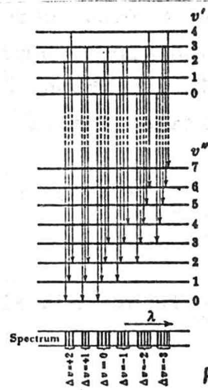


Fig. 4

Tabela 3

s'' / s'	0		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10
0	39,698.8	1322.3	38,376.5	1307.8	37,068.7		....		....		....		....		....		....		....		....
	1087.4		1090.7		1086.8																
1	40,786.2	1319.0	39,467.2	1311.7	38,155.5	1294.2	36,861.3		....		....		....		....		....		....		....
	1072.9		1069.0				1071.6														
2	41,859.1	1322.9	40,536.2		....		37,932.9	1280.4	36,652.5	1265.3	35,387.2		....		....		....		....		....
			1061.2						1060.0		1059.2										
3	....		41,597.4	1309.1	40,288.3		....		37,712.5	1266.1	36,446.4	1262.4	35,194.0		....		....		....		....
					1042.9				1043.9				1042.6								
4	....		....		41,331.2		....		38,756.4		....		36,236.6	1238.3	34,998.3		....		....		....
															1029.4						
5	....		....		....		41,066.1		....		38,519.4		....		36,027.7	1225.5	34,802.2		....		....
							1015.9														
6	....		....		....		42,082.0		....		....		....		....		....		34,607.1	1194.5	33,412.6
																					998.7
7	....		....		....		....		41,798.3		....		....		....		....		....		34,411.3
8	....		....		....		....		....		41,522.6		....		....		....		....		....
9	....		....		....		....		....		....		41,239.4		....		....		....		....

2.6. *DISPOZITIVUL EXPERIMENTAL*

Molecula de CN este o moleculă instabilă și ia naștere în plasma unui arc electric între electrozi de carbune, în atmosferă liberă cînd, datorită temperaturii ridicate, se produce o reacție de sinteză între atomii de C și N.

Secvențele de bază ale acestei molecule se situează în domeniul ultraviolet și vizibil al spectrului, iar rezolvarea lor în capete de benzi se poate realiza cu un aparat spectral cu putere de rezoluție mijlocie. In acest scop se folosește un spectrograf PGS-2, cu rețea plană. Spectrul de referință este cel al fierului.

2.7. *PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE*

1. Se trasează curba de dispersie a spectrografului între 3300-4600 Å, domeniu ce cuprinde secvențele moleculei de CN.

2. Se determină lungimile de undă ale benzilor din cele patru secvențe care se văd pe placă: 3 benzi începind la 3600 Å, 5 benzi la 3800 Å , 6 benzi la 4200 Å și 6 benzi la 4600 Å .

3. Se calculează numerele de undă ν (în cm^{-1}) ale benzilor de la punctul 2.

4. Se introduc numerele de undă în schema Deslandres așezînd secvența mai intensă pe diagonala principală.

5. Se fac diferențele pe linii și coloane între numerele de undă înscrise în tabel și se verifică constanța diferențelor (Fig.5). Dacă diferențele nu sînt constante , în limita erorilor experimentale , se introduce altă secvență pe diagonala principală și se fac din nou diferențele între linii și coloane.

6. Se reprezintă grafic diferențele de ordinul I în funcție de v , adică Δ_1' , Δ_2' , Δ_3' în funcție de v′ și Δ_1'' , Δ_2'' , Δ_3'' în funcție de v". Intersecția cu ordonata dă ν_e iar panta dă $2\kappa_e\nu_e$ $(=\Delta_2)$, din care se obține κ_e , atît pentru ′ cît și pentru " .

7. Se determină D_e cu formula (13), rescrisă în cm^{-1} $(\nu_e/4\kappa_e)$, pentru ′ și pentru " .

8. Se calculează v_{max} cu formula (16).

9. Se va calcula energia stărilor de vibrație pentru fiecare

$\leftarrow \tilde{\nu}$

$\tilde{\nu} \downarrow$

$v' \backslash v''$	0		1		2		3	
0	$\tilde{\nu}_{00}$		$\tilde{\nu}_{01}$		$\tilde{\nu}_{02}$		$\tilde{\nu}_{03}$	
							$\Delta'_1 =$	$(1-2x'_e)\tilde{\nu}_e$
1	$\tilde{\nu}_{10}$	$\Delta''_1 = (1-2x''_e)\tilde{\nu}_e$	$\tilde{\nu}_{11}$	$\Delta''_2 = (1-4x''_e)\tilde{\nu}_e$	$\tilde{\nu}_{12}$	$\Delta''_3 = (1-6x''_e)\tilde{\nu}_e$	$\tilde{\nu}_{13}$	
							$\Delta'_2 =$	$(1-4x'_e)\tilde{\nu}_e$
2	$\tilde{\nu}_{20}$		$\tilde{\nu}_{21}$		$\tilde{\nu}_{22}$		$\tilde{\nu}_{23}$	
							$\Delta'_3 =$	$(1-6x'_e)\tilde{\nu}_e$
3	$\tilde{\nu}_{30}$		$\tilde{\nu}_{31}$		$\tilde{\nu}_{32}$		$\tilde{\nu}_{33}$	

Fig.5

valoare a lui v (G_v în cm^{-1}).

10. Cunoscînd distanța dintre nuclee la echilibru (r_e=1,15 Å) și valoarea stărilor energetice, se va trasa curba de potențial a moleculei CN, folosind relația (1) sau (4). In primul caz:

$$k = 4\,\pi^2\,\mu\,c^2\,\nu_e^2 \qquad [\text{dyne/cm}] \tag{23}$$

iar în al doilea caz :

$$\beta = \sqrt{\frac{2\,\pi^2\,c\,\mu}{D_e\,h}}\;\nu_e \tag{24}$$

unde μ este masa redusă a moleculei iar D_e se măsoară în cm^{-1}.

3. SPECTROSCOPIE ELECTRONICĂ DE ROTAŢIE. ANALIZA STRUCTURII DE ROTAŢIE A BENZII SPECTRALE CN-3883,4 Å

3.1. *STRUCTURA FINĂ*

Cînd se folosesc spectrografe cu putere de rezoluţie mare, se constată că majoritatea benzilor (în emisie sau absorbţie) constau dintr-un număr de linii discrete, ca în figura 1 [34] (structura fină a benzii 0-0 a moleculei CN, la temperatură joasă şi la temperatură intermediară). In această figură liniile întrerupte arată poziţiile componentelor ramurii P, de întoarcere. La 3871,4 Å este capul de bandă 1-1 , care se suprapune peste termenii înalţi ai ramurii R.

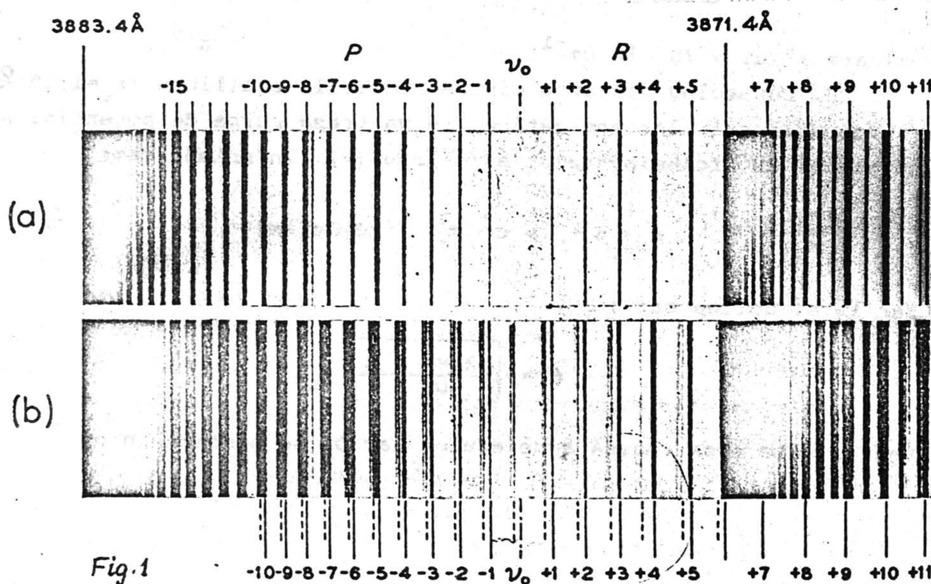


Fig.1

In general, în aranjarea liniilor individuale într-o bandă, se constată o regularitate. In cel mai simplu caz se găseşte o structură ca aceea a benzii CN din figura 1(a). Această bandă constă dintr-o serie de linii care se îndepărtează una de alta pe masură ce creşte distanţa faţă de capul de bandă.

In tabela 1 sînt date numerele de undă ale liniilor benzii CN, împreună cu diferenţele de ordinul întîi şi doi, dintre liniile succesive. Deslandres a fost primul care a găsit că separarea liniilor succesive creşte aproape liniar şi că diferenţa de ordinul doi este constantă. El a găsit o formulă de tipul :

$$\nu = c + d\,m + e\,m^2 \qquad (1)$$

unde c, d şi e sînt constante , iar m este un număr întreg.

Tabela 1

Numerele de unda ale liniilor benzii CN 3883,4 Å [34]

m	obs. (cm^{-1})	$\Delta_1\nu$	$\Delta_2\nu$	calc.
-24	25744,73			25744,43
-23	45,34	0,61	0,13	45,43
-22	46,08	0,75	0,17	45,91
-21	46,99	0,91	0,12	46,85
-20	48,02	1,03	0,14	47,92
-19	49,19	1,17	0,16	49,14
-18	50,52	1,33	0,13	50,49
-17	51,98	1,46	0,03	51,98
-16	53,47	1,49	0,43	53,60
-15	55,39	1,92	-0,05	55,35
-14	57,26	1,87	0,16	57,25
-13	59,29	2,03	0,15	59,26
-12	61,47	2,18	0,10	61,42
-11	63,75	2,28	0,13	63,72
-10	66,16	2,41	0,15	66,14
-9	68,72	2,56	0,07	68,71
-8	71,35	2,63	0,25	71,41
-7	74,23	2,88	0,08	74,24
-6	77,19	2,96	0,17	77,21
-5	80,32	3,13	0,08	80,32

Tabela 1 (continuare)

-4	83,53	3,21	0,16	83,55
-3	86,90	3,37	0,14	86,93
-2	90,41	3,51	0,11	90,44
-1	94,03	3,62		94,07
0				97,85
+1	25801,81			25801,77
+2	05,80	3,99	0,22	05,81
+3	10,01	4,21	0,01	10,01
+4	14,23	4,22	0,30	14,32
+5	18,77	4,52		18,77
+6	(23,88)			23,37
+7	28,06			28,09
+8	33,02	4,96	-0,01	32,94
+9	37,97	4,95	0,21	39,94
+10	43,13	5,16	0,11	43,07
+11	48,40	5,27	0,10	48,34
+12	53,77	5,37	0,14	53,74
+13	59,28	5,51	0,11	59,26
+14	64,90	5,62	0,08	64,93
+15	70,60	5,70	0,39	70,74
+16	76,69	6,09	-0,05	76,68
+17	82,73	6,04	0,14	82,75
+18	88,91	6,18	0,13	88,96
+19	95,22	6,31	0,10	95,36
+20	25901,63	6,41	0,22	01,78
+21	08,26	6,63	0,06	08,40
+22	14,95	6,69	0,22	15,15
+23	21,86	6,91	0,06	22,03
+24	28,83	6,97		29,05

Dacă îi dăm lui m valori pozitive și negative, prin alegerea potrivită a lui c și d putem începe numărătoarea (m = 0) la orice

linie. Dar, se vede că într-un punct al seriei lipsește o linie (marcată cu ν_0 în fig. 1). Este convenabil să dăm liniei care lipseste valoarea m = 0 (linia zero) , adică c = ν_0 . Acest loc dintr-o bandă se mai numește *lacună.* Folosind datele din tabela 1 se obține formula :

$$\nu = 25797,85 + 3,848\ m + 0,0675\ m^2 \qquad (2)$$

Valorile calculate cu această formulă sînt date în ultima coloană a tabelei 1. Coeficienții d și e se pot obține din graficul diferenței de ordinul I [Δ_1 = (d + e) + 2 e m] în funcție de m.

Seria de linii corespunzătoare valorilor pozitive ale lui m se numește *ramura pozitivă* sau *ramura R;* aceea corespunzătoare valorilor negative se numește *ramura negativă* sau *ramura P.* Totuși, amîndouă împreună, formează o singură serie de linii, care pot fi reprezentate de una și aceeași formulă.

Dacă banda este înnegrită în partea opusă (spre violet) constanta e este negativă.

Ecuația (1) este ecuația unei parabole . Ea este reprezentată grafic pentru banda 3883 Å (CN) în figura 2 [34] . Această reprezentare se numește *Parabola lui Fortrat*. In figura 2, intersecțiile liniilor orizontale, avînd m = 0 , ± 1 , ±2 ,...,cu parabola sînt indicate prin cercuri mici. Abscisele acestor

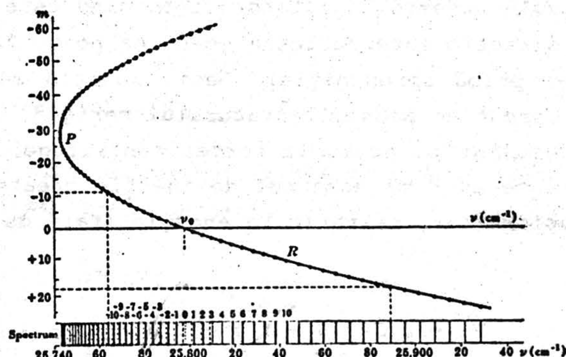


Fig.2

intersecţii dau numerele de undă ale liniilor. Se vede clar cum se formează *Capul de bandă*. Punctul de întoarcere al parabolei corespunde capului.

Liniile părţii de deasupra punctului de întoarcere, desenate punctat în spectrul teoretic din figura 2 , apar în spectrogramă doar în figura 2(b) , deci numai în anumite condiţii. Ele pot fi reprezentate de aceeaşi formulă ca celelalte linii. In cazul prezentat, capul de banda se află în *ramura P*, dar acest lucru nu se întîmplă la toate moleculele.

Sînt cazuri în care mai apare o ramură numită *ramura Q*. Toate benzile din unul şi acelaşi sistem au acelaşi număr de ramuri. Pentru diferite benzi ale unui sistem , constantele d şi e au valori puţin diferite şi se modifică de la bandă la bandă cu o anumită regularitate. Adică, benzile unui sistem sînt toate înnegrite în aceeaşi direcţie.

3.2. *DISTRIBUŢIA DE INTENSITATE*

Din analiza unei spectrograme, ca aceea din figura 1, se observă că intensitatea într-o ramură creşte pînă la o valoare maximă şi apoi scade gradat. Poziţia maximului de intensitate depinde de temperatură. Acesta se deplasează spre m mare cu creşterea temperaturii.

3.3. *CONSIDERAŢII TEORETICE*

Molecula nu este un rotator rigid cînd este capabilă să vibreze pe direcţia internucleară (deşi ea poate fi descrisă astfel într-o primă aproximaţie). Deci, rotaţia moleculei poate fi descrisă corect de modelul rotatorului nerigid.

Ca rezultat al acţiunii forţei centrifuge, distanţa internucleară creşte şi deci momentul de inerţie creşte. Apare astfel un termen suplimentar, pătratic în energie (faţă de cazul rotatorului rigid):

$$F_J = B\,J\,(\,J + 1\,) - D\,J^2\,(\,J + 1\,)^2 \qquad (3)$$

unde:

$$B = \frac{h}{8 \pi^2 c \mu} \left(\frac{1}{r^2} \right) \tag{4}$$

Dacă molecula vibrează, termenul $1/r^2$ trebuie mediat. Deoarece frecvența de vibrație este mare în comparație cu frecvența de rotație , se ia o distanță de echilibru r_e.

Datorită interacției vibrație-rotație termenii spectrali corespunzători vor fi dați de relația:

$$T = G_v + F_{vJ} = \nu_e(v+\frac{1}{2}) + \nu_e \kappa_e (v+\frac{1}{2})^2 + B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 \tag{5}$$

iar diagrama de nivele va arăta ca în figura 3.

Fig.3

In cazul unei tranziții vibraționale v'-v'', putem scrie numărul de undă astfel:

$$\nu = \nu_0 + F_{v'J'} - F_{v''J''} \tag{6}$$

unde $\nu_0 = G_{v'} - G_{v''}$ este frecvența tranziției vibraționale pure ($J' = J'' = 0$). Dacă neglijăm constanta rotațională, $D \longrightarrow 0$,

$$\nu = \nu_o + B'_v J' (J' + 1) - B''_v J'' (J'' + 1) \tag{7}$$

Cu $J = \pm 1$, obținem :

$$\nu_R = \nu_o + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2 \; ; \quad J = 0,1,2,... \quad (8)$$

$$\nu_P = \nu_o \qquad - (B'_v + B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2 \; : \quad J = 1,2,3,... \quad (9)$$

Aici J" a fost înlocuit cu J . Aceste două formule reprezintă două serii numite *ramurile P și R*. Tranzițiile corespunzătoare sînt indicate în diagrama din figura 4. Spectrul rezultat este reprezentat sub diagrama de nivele. Se observă absența liniei de la ν_o ,

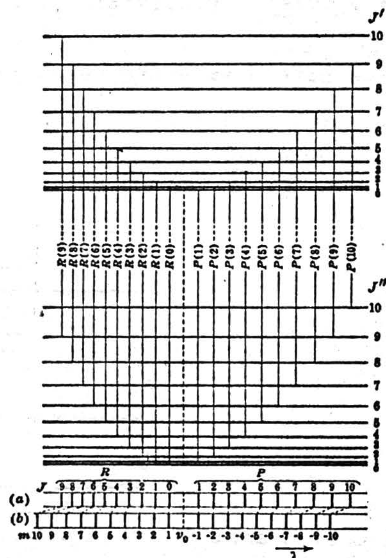


Fig. 4

care corespunde lacunei . Spectrul (b) corespunde situației cînd se neglijează interacția vibrație-rotație, atunci cînd $B'_v = B''_v = B$. Spectrul (a) corespunde cazului interacției, cînd B'_v diferă de B''_v, în particular $B'_v < B''_v$.

Cele două ramuri (8) și (9) pot fi reprezentate de o singură formulă :

$$\nu = \nu_o + (B'_v + B''_v)\, m + (B'_v - B''_v)\, m^2 \quad (10)$$

unde m este un număr întreg pozitiv care ia valorile 1,2,3,...

pentru ramura R (adică m = J + 1) și -1,-2,-3,... pentru ramura P (m = -J) . Putem spune astfel că avem o singură serie de linii din care lipsește una la m = 0 ($\nu = \nu_o$) . Formula (10) este exact formula lui Deslandres (1).

Constantele rotaționale B'_v și B''_v pot fi determinate direct comparînd (10) și (1), de unde $d = B'_v + B''_v$ și $e = B'_v - B''_v$. Astfel, ele se pot determina, folosind diferențele de ordinul I și II dintre numerele de undă ale liniilor succesive ale spectrului de rotație :

$$\Delta_1\nu = \nu_{(m+1)} - \nu_{(m)} = 2B' + 2(B'_v - B''_v)m \qquad (11)$$

și

$$\Delta_2\nu = \Delta\nu_{(m+1)} - \Delta\nu_{(m)} = 2(B'_v - B''_v) \ . \qquad (12)$$

Astfel $\Delta_2\nu$ este o constantă . Valoarea sa medie dă $2(B'_v - B''_v)$. Interacția liniei ce reprezintă pe $\Delta_1\nu$ cu axa m = 0 dă valoarea $2B'_v$. Variația intensității liniilor dintr-o bandă de vibrație-rotație în funcție de J, este explicată de distribuția termică a nivelelor de rotație, cînd populația unui nivel rotațional este

$$N_J \sim (2J + 1)\ e^{-BJ(J+1)\frac{hc}{kT}} \qquad (13)$$

O astfel de funcție are un *maxim* pentru

$$J_{max} = \frac{k\ T}{2Bhc} - \frac{1}{2} = 0,5896\ \frac{T}{B} - \frac{1}{2} \qquad (14)$$

deci a cărui poziție se modifică cu temperatura.

3.4. *INREGISTRAREA SPECTRULUI ȘI PRELUCRAREA DATELOR*

In lucrarea de față se studiază structura de rotație a unei benzi a CN și anume cea care are capul la 3883,4 Å.

Excitarea moleculei CN se face în plasma unui arc electric, în atmosferă liberă. Spectrul CN se înregistrează la adiacență cu spectrul de referință al Fe, excitat tot în regim de arc.

Pentru rezolvarea structurii de rotație se folosește un spectrograf cu rețea PGS-2.

După obținerea spectrogramei urmează etapele :

a) Cu ajutorul microscopului comparator "Abbe" se stabilește legătura între pozițiile liniilor fierului în spectrogramă și lungimile lor de undă și apoi se trasează curba de etalonare pe domeniul 3870-3900 Å .

b) Se determină lungimile de undă ale componentelor de rotație în banda CN, ce are capul la 3883,4 Å, tranziția 0-0 (locul lacunei este aici în dreptul celei de a șasea componente, masurată de la al doilea cap de bandă, situat la 3871,4 Å).

c) Se calculează numerele de undă corespunzătoare liniilor de rotație.

d) Se fac diferențele între componentele consecutive ($\Delta_1\nu$) și apoi diferențele de ordinul doi ($\Delta_2\nu$).

e) Se face media valorilor $\Delta_2\nu = 2e = 2(B_v' - B_v'')$ știind că $e>0$, deoarece capul se formează spre ν mici.

f) Se alcătuiește un tabel de forma tabelei 1. Numerotarea corectă se face prin atribuirea $m = 0$ poziției unde $\Delta_2\nu$ are cea mai mare valoare.

g) Se reprezintă grafic $\Delta_1\nu$ în funcție de m și din ordonata la origine a dreptei obținute se află $e = 2B_v'$.

h) Folosind valoarea medie a lui $\Delta_2\nu$ și pe cea a lui B_v' , se calculează B_v''.

i) Cu valorile lui B_v' și B_v'' se calculează I și apoi r , știind că $\mu_{CN} = 1,072*10^{-23}$ g .

j) Se reprezintă grafic parabola Fortrat și se calculează m al capului de bandă .

k) Din parabola Fortrat se ia ν_o și se compară valorile experimentale ale numerelor de undă cu valorile teoretice rezultate din (1) și apoi cu cele rezultate din (2) .

4. DETERMINAREA TEMPERATURII UNEI FLĂCĂRI PRIN SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ

4.1. *GENERALITAȚI*

Temperatura unei surse spectrale, în general, și a flăcării, în particular, se poate determina [6, 35-38] măsurînd rapoartele de intensități ale unor radiații, atomice sau moleculare, emise de acea sursă. O condiție care trebuie respectată este ca plasma izvorului să fie în echilibru termodinamic, ceeace se și întîmplă la toate flăcările utilizate în spectroscopie.

In condițiile echilibrului termodinamic este valabilă legea de distribuție Maxwell-Boltzmann, care spune cum sînt distribuiți atomii, sau moleculele, pe diversele lor stări permise de energie, E_i, unicul parametru al izvorului, de care depinde această distribuție, fiind temperatura. In toate cazurile (linii atomice, ionice benzi de vibrație sau de rotație ale moleculelor, radicalilor, etc.) intensitatea I, a radiației emise într-un proces spontan, de către entitatea cuántică excitată într-o flacără, care se găsește la o temperatură absolută T, este dată [18] de o relație de forma:

$$I = A_{ij} N h \nu_{ij} a_i Q e^{-\frac{E_i}{kT}} \qquad (1)$$

unde:

A_{ij} este probabilitatea de tranziție între stările i și j;

N - numărul total de atomi sau molecule din unitatea de volum

h - constanta lui Planck;

ν_{ij} - frecvența radiației emise;

a_{ij} - ponderea statistică a stării excitate i (la atomi notată, de obicei, cu g și egală ca valoare cu 2l+1, l fiind numărul cuantic azimutal); egală cu 1 pentru stările moleculare de vibrație; egală cu 2j+1 (unde j este numărul cuantic de rotație) în cazul stărilor moleculare de rotație;

$Q = \frac{1}{\sum_s a_s e^{-E_s/kT}}$ - suma de stare, extinsă la toate nivelele de energie semnificativ ocupate în condițiile din flacără;

k - constanta lui Boltzmann, iar

E_i - energia de excitare a stării superioare, i.

4.2. *LINII SPECTRALE ATOMICE (IONICE)*

Posibilitatea masurării temperaturii unei surse spectrale este dată de legătura dintre aceasta (temperatura) și intensitatea radiației sursei, emise conform relației (1).

Dacă radiațiile de măsurat sînt două linii spectrale atomice, I_1 și I_2, vom avea, în acord cu (1):

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \nu_1}{A_2 g_2 \nu_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} \qquad (2)$$

de unde prin logaritmare obținem,

$$\ln \frac{I_1}{I_2} = \ln \frac{A_1 g_1 \nu_1}{A_2 g_2 \nu_2} - \frac{\Delta E}{kT} \qquad (3)$$

iar de aici temperatura:

$$T = \frac{\Delta E}{k\left(\ln \frac{A_1 g_1 \nu_1}{A_2 g_2 \nu_2} - \ln \frac{I_1}{I_2}\right)} \qquad (4)$$

I_i și ν_i se măsoară, celelalte mărimi fiind cunoscute din literatură.

In relația de mai sus A, g și E se referă la nivelele superioare din perechile care dau liniile 1 și 2, nivelul inferior fiind comun.

Pentru a realiza o determinare precisă a temperaturii sursei spectrale, folosind numai două radiații monocromatice, trebuie ca acestea să fie suficient de îndepărtate în spectru (peste 1 eV), pentru a estompa erorile de măsurare a intensităților liniilor. Această cerință este însoțită însă de un neajuns: receptorii uzuali de radiații sînt selectivi, adică răspund diferit la frecvențe (lungimi de undă) diferite, ceea ce implică nevoia de a cunoaște curba de sensibilitate a receptorului. Aceasta (sensibilitatea) se

poate determina utilizînd un bec cu filament de wolfram, alimentat cu un curent constant, corelat, într-un mod cunoscut, cu temperatura lui şi ştiind lărgimea benzii pasante a monocromatorului, la fiecare lungime de undă. Apoi, este de preferat ca liniile spectrale folosite să nu fie linii de rezonanţă (care implică nivelul fundamental), pentru că în aceste cazuri intensităţile sînt afectate de procesul de reabsorbţie, ceea ce falsifică intensităţile măsurate, dacă concentraţia atomilor emiţători este mare: altfel nu există neajunsuri.

Metoda de determinare a temperaturii izvoarelor spectrale utilizînd rapoarte de intensităţi ale unor linii spectrale atomice (ionice), este uşor aplicabilă plasmelor cu temperaturi mari (peste 5000 K), fiindcă acolo se excită multe dintre nivelele superioare ale atomilor şi, deci, putem găsi două linii depărtate în spectru şi care aparţin aceleiaşi serii, fără intervenţia nivelului fundamental.

In cazul flăcărilor, de cele mai multe ori sub 3500 K, trebuie să lucrăm cu elemente uşor excitabile cum sînt alcalinele. Aici

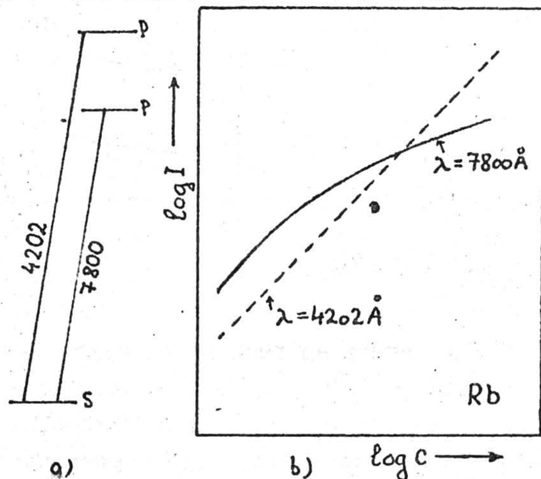


Fig. 1

însă abia se excită prima și eventual a doua stare superioară a atomilor. Radiațiile emise de flăcări rezultă, aproape exclusiv, din tranziții pe nivelul fundamental, ceea ce înseamnă că acestea prezintă fenomenul de reabsorbție, care falsifică intensitățile liniilor spectrale în mod diferit, după energia lor, mai puternic pe cele de energie mică, figura 1.
Dacă se lucrează la concentrații foarte mici ale elementului "spion" (cu liniile căruia se determină temperatura flăcării), reabsorbția dispare (scade) [36] și rezultatele măsurătorilor tind către valorile lor reale, figurile 1 si 2, și în astfel de condiții liniile spectrale atomice pot servi la determinarea corectă a temperaturii izvoarelor reci, 2000 - 5000 K.

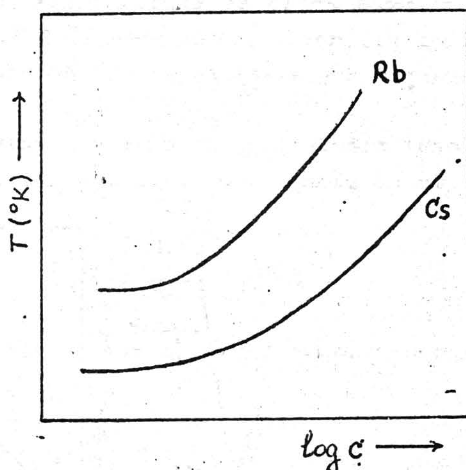


Fig. 2

4.3. *BENZI MOLECULARE DE VIBRAȚIE*

Stările de vibrație ale moleculelor, pe nivele electronice distincte, se pot excita relativ mai ușor decît liniile spectrale ale atomilor și deci spectrele electronice de vibrație pot fi folosite la determinarea temperaturii flăcărilor. Intensitatea radiațiilor s-ar scrie în acest caz sub forma:

$$I = A_{ij} N h \nu_{ij} Q \, e^{-\frac{G(v)}{kT}} \qquad (5)$$

unde G(v) este energia de vibraţie pe starea cu numărul cuantic v, iar a_i= 1 (în relaţia (1)), deoarece stările de vibraţie nu sunt degenerate. Operaţiile de măsurare ar decurge ca în cazul precedent, cu deosebirea că selectivitatea receptorului intervine mai puţin, datorită lărgimii mai mici a domeniului spectral în care apar radiaţiile (capetele de bandă de vibraţie sînt răspîndite pe un domeniu spectral de cîteva zecimi de electron volt). Datorită acestui fapt, precizia determinării rapoartelor intensităţilor este aceeaşi, fiind impusă de metodă, în timp ce diferenţa dintre ele scade foarte mult. Aici mai intervine o sursă de erori, datorită posibilităţii de suprapunere a unor benzi, ducînd la falsificarea intensităţii componentelor de vibraţie, deci la modificarea valorii măsurate.

Se pot atenua erorile într-o anumită măsură, determinînd intensităţile mai multor componente şi făcînd o medie grafică a temperaturii măsurate, dar rareori se utilizează vibraţia în experimentele de măsurare a temperaturii.

4.4. *BENZI MOLECULARE DE ROTAŢIE*

Temperatura izvoarelor relativ reci, ca flăcările, se determină mai ales prin măsurarea distribuţiei de intensitate între componentele unei benzi de rotaţie.

In acest scop se foloseşte, mai întotdeauna, banda radicalului neutru OH avînd capul la 3064 Å, componentele sale de rotaţie întinzîndu-se pînă la aproximativ 3200 Å. Lărgimea mică a domeniului (de fapt se utilizează o regiune de cca. 100 Å a spectrului, 0,125 eV, între componentele extreme) ne scuteşte de a mai lua în considerare selectivitatea receptorului (este, totuşi, nevoie să ne asigurăm că el nu are o variaţie abruptă de sensibilitate în acest domeniu). Imprecizia introdusă prin îngustarea domeniului spectral este apreciabil compensată prin mulţimea punctelor măsurate (10 - 20 determinări distincte, la λ diferite) prin care se poate trage o dreaptă, cu o pantă destul de bine definită, legată direct de temperatura sursei. Un neajuns important constă în existenţa mai multor ramuri ale benzii OH de la 3064 Å, notate cu R, P

și Q (la rîndul lor avînd diferiți indici - adică există mai multe benzi R, mai multe P și respectiv Q). Pentru a le separa este nevoie de un aparat spectral cu o putere de rezoluție foarte mare (peste 100.000). Cînd separarea completă nu este posibilă, din cauza rezoluției ceva mai mici a aparatului spectral, se vor căuta componentele care apar izolat în spectru, deci care nu sînt influiențate de prezența altora în același loc. Lucrul acesta se vede după aspectul spectrului înregistrat și înălțimea curbelor corespunzătoare: ele sînt mici la J (numărul cuantic de rotație) mici, cresc treptat și apoi scad uniform, înfășurătoarea maximelor avînd aspectul din figura 3.

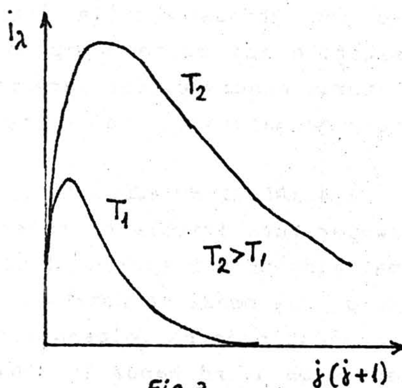


Fig. 3

In tabela 1 sînt date pozițiile componentelor de rotație ale benzii de vibrație 0 - 0 (v'=0, v"=0), rezultată din tranziția electronică $^2\Sigma \longrightarrow {}^2\Pi$ în ramura Q_1, avînd în vedere că acestea apar ceva mai izolate, între celelalte. Nu cu toate componentele acestei ramuri se întîmplă acest lucru. Mai izolate în spectru sînt componentele avînd numărul de rotație J egal cu 4, 6, 8, 10, 13, 14, 15, 16 și 19, la o rezoluție relativ scăzută (50.000 - 70.000). Numai acestea vor fi luate în considerare, celelalte ignorîndu-se. (Dacă rezoluția este mai bună, se pot lua mai multe componente, criteriul fiind puritatea lor, adică lipsa de influiențe străine).

Tabela 1

J	J(J+1)	λ(Å)	i	log i
1	2	3078,430	0,563	- 0,249
2	6	79,962	1,065	0,027
3	12	81,526	1,582	0,119
4	20	83,262	2,100	0,324
5	30	85,182	2,640	0,421
6	42	87,326	3,160	0,500
7	56	89,720	3,690	0,567
8	72	92,383	4,200	0,623
9	90	95,329	4,730	0,673
10	110	98,575	5,160	0,712
11	132	3102,132	5,740	0,758
12	156	06,009	6,290	0,798
13	182	10,212	6,803	0,833
14	210	14,759	7,310	0,863
15	240	19,663	7,822	0,893
16	272	24,916	8,334	0,920
17	306	30,542	8,751	0,942
18	342	36,567	9,351	0,971
19	380	42,987	9,800	0,991
20	420	49,851	10,363	1,015
21	462	54,643	10,889	1,037
22	506	64,833	11,375	1,056
23	552	72,990	11,881	1,074
24	600	81,643	12,385	1,093
25	650	90,849	12,888	1,111
26	702	3200,469	13,392	1,270

Intensitatea componentelor oricărei benzi (ramuri) și în particular ale ramurii Q_1, a benzii 0 - 0, tranziția $^2\Sigma \longrightarrow {}^2\Pi$, este dată de o formă ușor modificată a relației (1):

$$I = A_{J',J''} \, Nh\nu_{J',J''} \, (2J+1) Q \, e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \qquad (6)$$

sau mai pe scurt,

$$I = C \, i \, e^{-\frac{B}{kT} J(J+1)} \qquad (6')$$

unde B este constanta de rotație a moleculei, i este factorul de tranziție (egal cu $(2J+1)A_{J',J''}$), iar C este o constantă de proporționalitate (egală cu $Nh\nu_{J',J''} Q$). Valoarea lui i, care este funcție de J, se stabilește teoretic pentru diverse tipuri de nivele electronice între care au loc tranzițiile și pentru diverse ramuri ale benzilor [38]. Valorile corespunzătoare în cazul nostru sînt date în tabela 1.

Logaritmînd și rearanjînd expresia (6'), obținem:

$$\frac{k}{B} \ln \frac{I}{i} = \ln C - \frac{1}{T} J(J+1) \qquad (7)$$

Reprezentînd grafic $\frac{k}{B} \ln \frac{I}{i}$ funcție de $J(J+1)$, obținem o dreaptă a cărei pantă ne dă $\frac{1}{T}$, adică inversul temperaturii sursei.

4.5. *PARTEA EXPERIMENTALĂ*

4.5.1. Dispozitivul experimental

Sursa spectrală cu care se va excita banda radicalului neutru

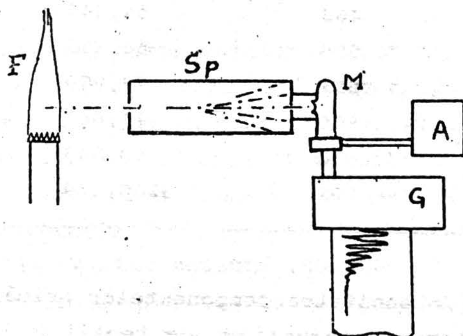


Fig. 4

OH va fi o flacără aer-acetilena, F, figura 4, aleasă pentru constanța în timp excepțională a radiației ei și pentru faptul că radicalul OH există în mod natural în ea, datorită umidității atmosferei (deci nu trebuie să fie introdus). In plus, capacitatea de excitare a flăcării aer-acetilenă este potrivită acestui scop: spectrul corespunzător este suficient de intens și foarte constant în timp.

Aparatul dispersiv utilizat este un spectrograf cu rețea plană, PGS-2 (Plan-Gitter-Spectrograf-2), Sp, produs de firma "Zeiss", cu o putere de rezoluție acceptabilă (cca. 90.000) și cu o dispersie liniară reciprocă satisfăcătoare (3,7 Å/mm), dacă se lucrează cu rețeaua de 1302 tras./mm.

Inregistrarea spectrului se va face cu un galvanometru înregistrator de tip GRVAC, G, produs de firma "Sefram", prin intermediul unui fotomultiplicator, FEU-18A (URSS), M, alimentat de un generator, Pho-1, "Zeiss", A. Dispozitivul înregistrator va fi cuplat cu rozeta de variație a lungimilor de undă emergente din spectrograf, care va lucra ca un monocromator (în locul plăcii fotografice se va pune un ecran opac, cu o fantă verticală, fanta de ieșire a monocromatorului, în spatele căreia se așează fotomultiplicatorul).

Evident, se poate lucra cu o placă fotografică, ca receptor.

4.5.2. Prelucrarea datelor experimentale

- Se va etalona monocromatorul în lungimi de undă, prin înregistrarea unui spectru cunoscut, de exemplu a liniilor Hg, sau Fe.
- Se înregistrează apoi spectrul flăcării aer-acetilenă, pe domeniul 3050 Å - 3200 Å.
- Se izolează în spectru componentele după forma infășurătoarei maximelor lor, conform figurii 3 și se stabilește valoarea lui J pentru fiecare dintre ele.
- Se calculează $\frac{k}{B} \ln \frac{I}{i}$ pentru fiecare astfel de componetă, luîndu-l pe I egal cu înalțimea deviației respective, față de baza spectrului, iar pe i din tabela 1, B fiind constanta de rotație a moleculei OH:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI'} \qquad (8)$$

- Rezultatele se trec în tabela 2 și apoi se reprezintă grafic relația,

$$\frac{k}{B} \ln \frac{I}{i} = f[J(J+1] \qquad (7')$$

figura 5.

Tabela 2

J	J(J+1)	$\frac{k}{B} \ln \frac{I}{B}$
4	20	......
6	42	......
8	72	......
10	110	......
13	182	......
14	210	......
15	.	
16	.	
19	.	

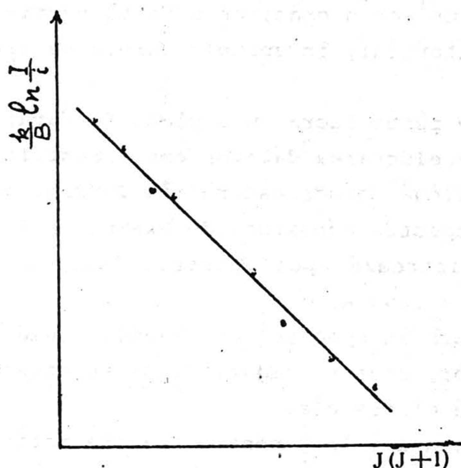


Fig. 5

- Din panta dreptei se va deduce temperatura flăcării.

- Se va discuta rezultatul, în legătură cu eventualele abateri de la valoarea reală a temperaturii care, în cazul flăcării aer-acetilenă, este de cca. 2600 K.

5. SPECTROSCOPIE RAMAN

5.1. *CONSIDERAȚII GENERALE*

Dacă radiația electromagnetică de energie $h\nu$ interacționează cu o moleculă, ea poate fi împrăștiată elastic și ca urmare frecvența ei nu se modifică (*Efect Rayleigh*) sau poate fi împrăștiată inelastic, în care caz ea poate ceda sau lua energie de la moleculă (*Efect Raman*). Un foton incident poate pierde din energia sa, excitînd vibrații sau rotații ale moleculei, sau poate dobîndi energie, de la moleculă, dacă un mod normal de vibrație, sau rotație, a fost excitat în prealabil.

Deoarece vibrațiile și rotațiile moleculelor au frecvențe cuantificate, energia transferată poate avea numai valori bine determinate, specifice moleculei.

Mulțimea frecvențelor din radiația împraștiată alcătuiesc *Spectrul Raman* al moleculei. Spectrul constă dintr-o componentă cu frecvența egală cu a radiației excitatoare și componente cu frecvențe mai mici (*Componente Stokes*), respectiv mai mari (*Componente anti-Stokes*) decît cele ale radiației incidente, figura 1.

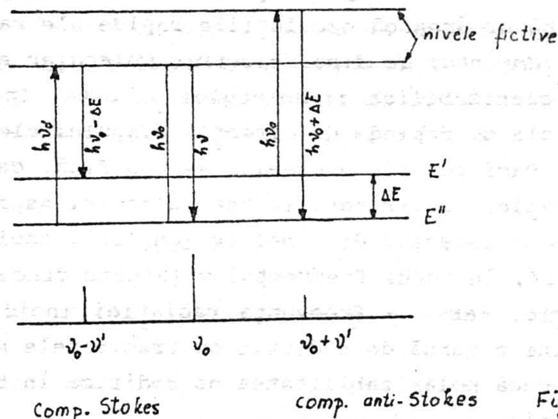


Fig. 1

Deși denumirea componentelor este aceeasi ca la fluorescență, între cele două procese există o deosebire fundamentală: *Efectul*

Raman apare la orice frecvență a radiației incidente (fiind un proces de împrăștiere), pe cînd fluorescența apare numai pentru radiații care au o frecvență corespunzătoare diferenței de energie dintre stările permise ale moleculei.

Componentele Stokes sînt, în general, mai intense decît cele anti-Stokes deoarece ultimele sînt legate de popularea stărilor excitate ale moleculelor care, la temperatura camerei, este destul de redusă. De exemplu, pentru *Spectrul Raman de vibrație*, raportul intensităților este:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_{vib}}{\nu_0 - \nu_{vib}} \right)^4 e^{-\frac{h\nu_{vib}}{kT}} \qquad (1)$$

unde ν_0 este frecvența radiației excitatoare, iar

ν_{vib} este frecvența unui mod normal de vibratie [1].

Din punct de vedere clasic, dacă o radiație de frecvență ν interacționează cu o moleculă, cîmpul electric al radiației, ce oscilează cu frecvența ν, induce un moment de dipol electric în moleculă. Pentru radiațiile vizibile și ultraviolete numai electronii "simt" efectul cîmpului și produc *momentul de dipol* (nucleii nu pot să urmărească oscilațiile rapide ale radiației incidente).

Momentul de dipol electric molecular este $P = \alpha|E|$ unde α este *polarizabilitatea* moleculei și este, în general, o mărime tensorială ce depinde de direcția cîmpului electric aplicat.

Dacă poziția nucleelor se modifică, ca urmare a rotației, sau vibrației, polarizabilitatea moleculei se modifică și ea, ușor și deci și momentul de dipol se modifică, oscilînd cu frecvențele $\nu \pm \nu'$, în jurul frecvenței ν (ν' este frecvența de rotaţie sau vibrație, iar ν - frecvența radiației incidente). Astfel, molecula devine o sursă de radiații cu frecvențele $\nu \pm \nu'$, respectiv ν, numai dacă polarizabilitatea se modifică în timpul vibrației sau rotației.

Pentru ca o moleculă să prezinte un *Spectru Raman de rotație* (în care transferul de energie să ducă la variația energiei de rotație a moleculei), polarizabilitatea trebuie să fie *anizotropă* și să se modifice în timpul rotației. Astfel, o moleculă ca H_2 es-

te Raman activă pentru că polarizabilitățile în direcțiile paralelă și perpendiculară pe axa nucleară sînt diferite, pe cînd CH_4 este inactivă deoarece polarizabilitatea ei este independentă de orientare (este sferic simetrică).

Pentru ca o moleculă să aibă un *Spectru Raman de vibrație* (în care transferul de energie să ducă la variația energiei de vibrație a moleculei), trebuie ca polarizabilitatea ei să se modifice în timpul vibrațiilor. O moleculă ca H_2 este vibrațional Raman-activă deoarece polarizabilitatea depinde de întinderea legăturii, pe cînd vibrațiile antisimetrice ale CO_2 lasă molecula la aproximativ aceeași mărime și deci ele nu apar în *Spectrul Raman*.

In *Spectrul Raman* sînt valabile următoarele reguli de selecție:

- pentru tranzițiile vibraționale, $\Delta J = \pm 1$ (aceeași regulă ca la spectrul din infraroșu);
- pentru tranzițiile rotaționale, $\Delta J = 0, \pm 2$, iar pentru unele molecule, $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$
- dacă molecula are un centru de inversie, nici un mod normal de vibrație nu poate fi activ și Raman și infraroșu.

In cazul moleculelor poliatomice liniile Raman anti-Stokes se observă mai ușor decît la cele biatomice, deoarece prima stare excitată este mai apropiată de starea fundamentală decît la cele biatomice și este, deci, mai populată la temperatura camerei.

5.2. *PARTEA EXPERIMENTALĂ*

Ca sursă de lumină monocromatică se folosește un *Laser* care prezintă următoarele avantaje:

- buna concentrare a fascicolului pe probă și pe fanta monocromatorului;
- intensitate relativ mare.

Ca aparat spectral se folosește un dublu-monocromator cu rețele plane de difracție, GDM-1000, cuplat cu un înregistrator potențiometric, K-101, printr-un fotomultiplicator, urmat de un amplificator acordat pe frecvența de 287,5 Hz, aceeași cu a unui chopper pus în fața fantei monocromatorului.

Dublumonocromatorul cu rețea GDM - 1000

Două monocromatoare cu autocolimație (montaj Litrow), cu oglindă concavă și rețea cu 651 tras./mm, sînt așezate astfel încît dispersia celor două rețele se însumează, iar aberațiile de *coma* ale oglinzilor se compensează, obținîndu-se o imagine clară a fantei de intrare (1) în planul fantei de ieșire (10), Fig.2. Banda pasantă are lărgimea sub 0,5 nm pentru cazul iluminării întregii fante, care are o înălțime de 100 mm. Reglarea lărgimii fantelor de intrare și de ieșire (între 0 și 3 mm), se face continuu și simultan. Fantele de intrare și de ieșire sînt curbate (R = 1520mm).

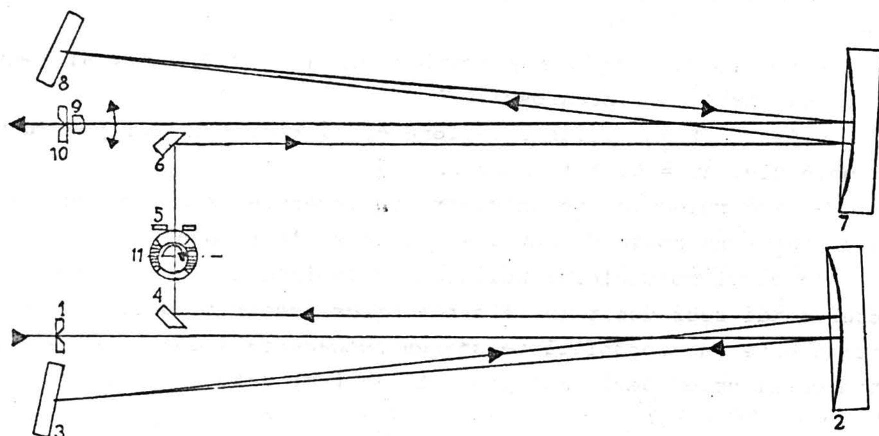


Fig.2

Aberațiile de sfericitate și astigmatism sînt neglijabile datorită distanței focale mari a oglinzilor (f = 1100 mm) și a unghiului de incidență mic, pe care îl face raza centrală cu oglinda concavă. Curbura planului imagine este compensată cu o lentilă corectoare (9), așezată înaintea fantei de ieșire.

Folosirea, în condiții de luminozitate maxima a aparatului spectral, în special pentru înregistrarea unor radiații de mică intensitate (de ex. la spectroscopia Raman), impune o iluminare compensatorie a fantei de intrare și a rețelelor.

Deoarece

$$\frac{y'}{y} = \frac{\sin n}{\sin n'} \quad \text{- relația lui Abbe} \qquad (2)$$

unde sin n este apertura în spațiul obiect (1), iar

sin n' este apertura în spațiul imagine (fixată la 0,05), valoarea limită a măririi este $y'/y = 20$.

In practică se admit măriri de numai pîna la 5, deoarece la valori mai mari, aberațiile de sfericitate devin supărătoare. Această mărire nu este însă suficientă pentru iluminarea completă a fantei pe înalțimea de 100 mm și se recomandă folosirea unui *beam-splitter* care permite suprapunerea, în planul fantei de intrare, a mai multor imagini, astfel că fanta va fi iluminată complet și uniform.

In lipsa unui *Beam-splitter* utilizăm însă un artificiu, bun cîta vreme nu urmărim polarizarea radiației: iluminăm proba pe verticală astfel încît "urma" razei laser (ușor concentrată) în probă, este paralelă cu fanta de intrare a monocromatorului. Putem utiliza astfel cca. 25 mm de "urmă", pe care proiectînd-o mărită de 4 ori, acoperim fanta în întregime. In plus, deoarece fanta de intrare este curbă, iar "urma" proiectată este dreaptă, se utilizează o lentilă pusă în fața fantei de intrare, pe care o rotim convenabil, în jurul unui diametru vertical, curbînd astfel, usor, "urma" pe care o suprapunem peste fantă.

Baleierea domeniului spectral se poate efectua manual sau automat, prin inscriptorul K 101.

Aplicațiile se vor indica în laborator.

6. SPECTRELE DE FLUORESCENȚĂ ALE UNOR COLORANȚI ORGANICI

6.1 *CONSIDERAȚII GENERALE*

Fluorescența face parte din grupul fenomenelor de *fotoluminescență*, adică al fenomenelor de *reemisie* a radiației de către substanțele asupra cărora cade un fascicol de radiație exterioară. Din aceeași clasă fac parte: *fosforescența* și *efectul Raman.*

Randamentul fluorescenței este foarte mare la coloranții organici, astfel încit acest proces a găsit o largă aplicabilitate în realizarea *laserilor cu coloranți organici*.

Materialele organice se caracterizează printr-o densitate mare de electroni π, care posedă următoarele proprietăți: sînt slab legați de restul moleculei, se excită fără dificultăți, excitația nu poate fi pierdută ca energie de vibrație a scheletului molecular. Datorită acestor caracteristici luminescența apare cu o eficiență mare.

Schema nivelelor de energie ale unei molecule de colorant organic poate fi reprezentată ca în figura 1.

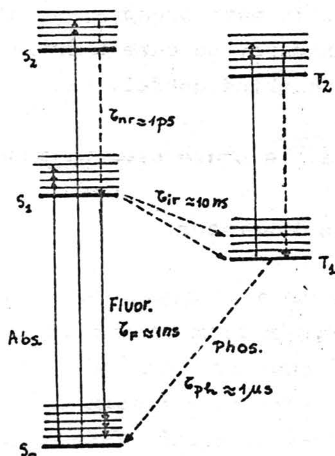


Fig.1

Starea fundamentală este un *singlet* (S_0) pentru că electronii unei astfel de molecule, stabile, sînt împerechiați. La excitarea

cu o radiație optică, absorbția principală apare datorită tranzițiilor între S_0 și stările de singlet S_1, S_2, S_3 (și, în general, după S_3 apare și excitația electronilor σ, mai puternic legați, care ascund excitația electronilor π).

Stărilor de triplet, T_1, T_2, T_3 , sînt situate mai jos decît stările de singlet corespunzătoare (conform regulii lui Hund) și datorită interdicției de intercombinație, în general, se excită slab prin procesul de absorbție.

Luminescența se produce prin tranziția de pe nivelul S_1 pe S_0 în special; ea poate apărea și de pe stările S_2, S_3 dar concurează procesul de conversie internă (tranziție neradiativă pe nivelul S_1) care este foarte eficient. Aceasta se explică prin faptul că timpul de viață pe S_1 este de 10^{-9} s, mult mai lung în comparație cu perioada vibrațiilor moleculare (10^{-12} s), astfel încît molecula atinge echilibrul termic prin ciocniri care favorizează tranzițiile neradiative spre S_1 , înainte de a apărea emisia de fluorescență de pe S_1. Astfel, este respectată *legea Kasha*; "nivelul de fluorescență este cel mai de jos din cele cu multiplicitatea specificată", care are drept consecință faptul că spectrul de emisie, timpul de fluorescență și eficiența cuantică a fluorescenței, sînt aproximativ independente de starea initială, excitată. Unele molecule pot prezenta însă un spectru de excitație, adică de variație a intensității cuantice a luminescenței cu moodificarea lungimii de undă a radiației excitatoare.

Alte caracteristici ale fluorescenței sînt:

- este un proces de emisie spontană;
- apare la frecvențe mai mici decît a radiației incidente (legea lui Stokes);
- spectrul de fluorescență dă informații despre nivelele de vibrație ale stării electronice celei mai coborîte;
- există o asemănare "de oglindă" între spectrul de absorbție și cel de emisie, cu atît mai mare cu cît similaritatea structurilor de vibrație, în starea fundamentală și în cea excitată, este mai mare (Fig.2).

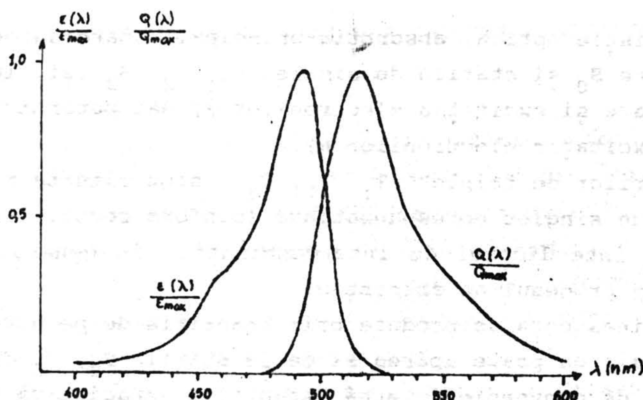


Fig.2

Eficiența fluorescenței este micșorată de existența proceselor neradiative. Aceste procese pot fi grupate în două clase mari: A) cele care sînt responsabile de relaxarea neradiativă către starea fundamentală, S_0 (conversia internă) și B) cele care sînt responsabile de tranziția de intercombinație, către termenul de triplet, T_1.

A.1) Coloranții organici au eficiență mare de fluorescență mai ales datorită structurii lor planare, rigide. [fig 3] La creșterea temperarurii această rigiditate se pierde și conversia internă este foarte activă. De exemplu, eficiența (definită ca raportul dintre rata de tranziție radiativă τ_f și cea de tranziție neradiativă τ_{nf} $\Phi = \tau_f/\tau_{nf}$) a rodaminei B în etanol este de 100 % la temperaturi scazute și de cca. 40% la 25 °C. Ea scade la numai cîteva procente la temperatura de fierbere a etanolului. Aceste efecte pot fi atribuite mobilității grupelor de dietilamină [41].

2) Vibrațiile de valență ale hidrogenului, atașat grupelor cromofore, au frecvența potrivită pentru a produce tranziția de pe cel mai coborît nivel vibrațional, S_1, spre cel mai înalt nivel vibrațional, S_0, care se relaxează apoi spre cel mai coborît nivel de vibrație, S_0. Mecanismul este cu atît mai eficient cu cît diferența de energie $S_1 - S_0$ este mai mică și este important pentru coloranți cu fluorescență în infraroșu.

3) Cînd o parte a moleculei organice este donoare, sau acceptoaere, de electroni, poate apărea un transfer de sarcină între acest grup și gruparea cromoforă excitată, astfel încît excitația electronică se pierde.

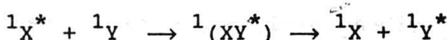
B.1) Existența unui atom greu în grupele cromofore duce la creșterea cuplajului spin-orbită, astfel încît regula de selecție $\Delta S = 0$ nu mai este respectată.

Intensitatea fluorescenței depinde de starea fizică a probei: astfel, la lichide diluate, excitația poate sări de la o moleculă la alta printr-un proces rezonant; unii solvenți pot favoriza formarea de dimeri, trimeri, etc., de la o anumită concentrație în sus a colorantului (de exemplu, la rodamina B în apa, spectrul de absorbție depinde de concentrația de rodamină, apărînd un proces de dimerizare, care reduce eficiența fluorescenței). Fluorescența poate fi "stinsă" datorită cîtorva procese importante.

2) Interacția de transfer de sarcina e datorată prezenței în soluție a unor anioni ca I^-, Br^-, Cl^-. La rodamina B extincția se datorează sarcinii pozitive ce însoțește gruparea cromoforă și care interacționează cu anionul.

3) Interacții de transfer de energie: a) transfer radiativ rezonant între molecula de colorant excitată și moleculele mediului, dacă nivelele de energie au valori corespunzătoare. b) Transfer neradiativ de rază scurtă (6 - 15 Å), care duce la formarea unui complex cu timp de viață foarte scurt. Complexul se poate forma între molecula de colorant excitată (în starea S_1) și o altă moleculă de colorant, în starea fundamentală (în care caz se numește excimer), sau o molecula de solvent în starea fundamentală (în care caz se

numește exciplex). Procesul poate fi reprezentat schematic astfel:



$$^{1}X^{*} + {}^{1}Y \longrightarrow {}^{1}(XY^{*}) \longrightarrow {}^{1}X + {}^{1}Y^{*}$$

c) Transfer neradiativ de rază lungă (20 - 60 Å) bazat pe interacția dipol-dipol. Procesele neradiative de transfer sînt mult influiențate de difuzie.

d) Substituirea unui atom ușor cu un atom greu aparținînd solventului, care conduce la favorizarea tranzițiilor de intercombinație.

4) Formarea de agregate moleculare nefluorescente, sub acțiunea coagulantă a extinctorilor cu fenolul, timolul, polifenolii.

6.2. *PARTEA EXPERIMENTALĂ*

Observarea fluorescenței se face perpendicular pe direcția fascicolului incident pentru a nu fi necesară eliminarea influienței lui cu ajutorul filtrelor.

Aparatura conține:

- Un monocromator;
- un dispozitiv cu cuvă de masură adaptat pentru observația la 90^0 a fascicolului de fluorescență.
- o celulă fotoelectrică.

In lucrare se va trasa spectrul de excitație pentru soluții de rodmină B cu concentrații de 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}g/ml.

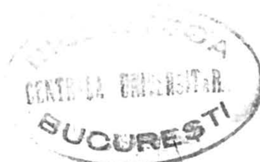
Din soluția de rodamină de 10^{-4} g/ml se vor realiza 6 soluții avînd concentrații variabile de fenol, începînd cu 6.10^{-2}g/ml în jos. La lungimea de undă corespunzătoare maximului din spectrul de excitație se va trasa curba $I_{fl} = f(c_{inhib})$ pentru a se pune în evidență efectul soluției de fenol asupra fluorescenței rodaminei.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Bădărău, Optica ondulatorie, Ed. Univ Buc. 1948
2. R. Grigorovici, Curs de optică - Optica geometrică, Ed. Min. Inv. 1957
3. M. Giurgea, Introducere în spectroscopia experimentală, Ed. Tehnică, 1966
4. Ath. Truția, Spectroscopia optică aplicată, Ed. Univ. Buc., 1990
5. Instrucțiunile de utilizare a instalației PGS-2, Zeiss-Jena
6. R. Mavrodineanu și H. Boiteux, Flame Spectroscopy, J. Wiley, N. Y. 1965
7. Ath. Truția, Introducere în spectroscopia experimentală, Ed. Tehnica, 1966
8. A. N. Zaidel, V. K. Prokofiev, S. M. Raiski, Tabliți spectralnih linii, Gostehizdat, Moscova, 1952
9. J. Mika, T. Torok, Analytical Emission Spectroscopy, Akademiai Kiado, Budapest, 1973
10. A. N. Zaidel, G. V. Ostrovskaia, I. I. Ostrovsky, Tehnica și practica spectroscopiei, Ed. St. și Encicl., Buc., 1984
11. R. V. Ditchburn, Light, Blakies and son, London, 1963
12. Atlas de spectre de arc și scînteie, accesorii PGS-2
13. I. Iova, A. Ioan, A. Lupu, L. Nasta, M. Prodan, Metrologia aplicată, 12, 566 (1966)
14. A. Sommerfeld, Optics, Academic Press, N.Y., 1959
15. I. Iova, Elemente de optică aplicată, Ed. St. și Encicl., Buc., 1977
16. F. A. Korolev, Spectroscopia visokoi razresaiuscei silî, G.I.T.T.L., Moscova, 1953
17. S. Tolansky, High Resolution Spectroscopy, N.Y.-Chicago, 1947
18. Ath. Truția, Spectroscopia atomică și moleculară, Ed. Univ. Buc., 1975
19. M. A. Eliașevici, Spectroscopie atomică și moleculară, Ed. Acad.R.S.R, Buc., 1966

20. E. Condon, G. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, 1964
21. P. Zeeman, Researches in Magneto-Optics, Mc. Milan, London, 1913
22. Instrucţiunile Spectrofotometrului Specord UV-VIS, Zeiss-Jena
23. Landolt Bornstein, Molekule, Springer-Berlin, 1955
24. Instrucţiunile Spectrofotometrului VSU-1, Zeiss-Jena
25. M. Avram, Gh. Mateescu, Spectroscopia în infraroşu, Ed. Tehnică, Buc., 1066
26. G. A. Vanase, H. Sakai, Progress in Optics, vol VI, E. Wolf, Amsterdam, 1967
27. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, vol I, Van Nostrand, Princeton, 1955
28. W. Wendlandt, H. Hecht, Reflectance Spectroscopy, Interscience, N. Y., 1966
29. P. D. Johnson, J. Opt. Soc. Amer.,42, 978 (1952)
30. Ath. Truţia, Spectroscopia stărilor condensate, Ed. Univ. Buc., 1978
31. F. Iova, Stud. Cerc. Fiz., 7, 607 (1984)
32. Instrucţiunile Spectrofotometrului Cary 118, Varian
33. Ath. Truţia, Rev. Roum. Phys., 36 (10), 903 (1991)
34. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, Van Nostrand, Princeton, 1959
35. Ath. Truţia, Stud. Cerc. Fiz., 4, 559 (1962
36. Ath. Truţia, E. Gutu, E. Comănescu, Rev. Roum. Sc. Tehn. (El.- En.), 11, 255 (1966)
37. E. Bădărău, Ath. Truţia, O. Zamfir, Rev Roum. Phys., 17, 297 (1972)
38. Ath. Truţia, E. Gutu, E. Comănescu, Stud. Cerc. Energ. şi El-Teh., 17, 313 (1967)
39. Intrucţiunile Dublumonocromatorului GDM-1000, Zeiss-Jena
40. F. P. Schlafer, Dye Lasers, in Topics in Applied Physics I, Springer, Berlin, 1973
41. M. D. Lumb, Luminescence Spectroscopy, Acad. Press, London, 1978.

CUPRINSUL



Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 111/1994
la Tipografia Editurii Universității București

ISBN 973-9160-70-0

Lei 1152